Estas quatro equações referidas a um sistema de eixos ortogonais são as equações de 3 planos (visto que as equações 1') e 3') são idênticas), cuja representação gráfica se indica na figura 1, utilizando os mesmos eixos para as variáveis x e y.

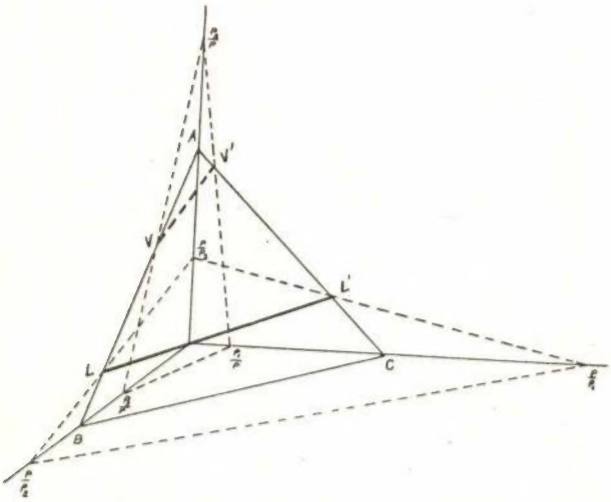


Fig. 1

O triângulo ABC obtido pela intersecção do plano $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ (ou $y_1 + y_2 + y_3 = 1$) com os três planos coordenados é um triângulo equilátero, no qual os segmentos LL' e VV' representam respectivamente uma isotérmica de líquido e a isotérmica de vapor correspondente. Sobre este triângulo podem ser traçadas também as curvas de destilação e as conodais e, portanto, para ter elementos sobre o comportamento de uma mistura ternária durante a destilação, bastará fazer o traçado do triângulo, independentemente do modo como foi obtido. Assim, para a mistura ternária benzeno-tolueno-xileno, o triângulo é o que se indica na fig. 2. Nesta figura estão traçadas as curvas de destilação e as conodais para a temperatura de 105°.

As composições de uma dada mistura determinam-se pelo processo conhecido. (Ver «Extracção», *Técnica* n.° 185, pág. 1061) (1).

c) *Misturas binárias*

Neste caso será

$$x_1 + x_2 = 1 \quad . \; . \; . \; 1')$$

$$\frac{p_1}{p} x_1 + \frac{p_2}{p} x_2 = 1 \quad . \; . \; . \; 2')$$

$$y_1 + y_2 = 1 \quad . \; . \; . \; 3')$$

$$\frac{p}{p_1} y_1 + \frac{p}{p_2} y_1 = 1 \quad . \; . \; . \; 4')$$

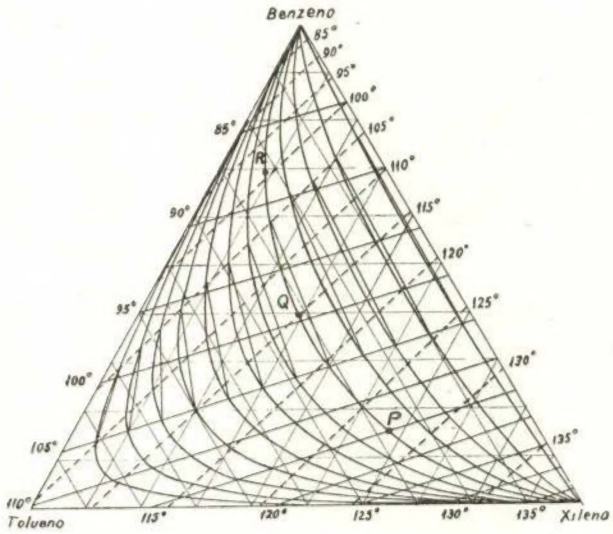


Fig. 2

Estas quatro equações representam as 3 rectas da figura 3.

---

(1) No diagrama da figura 2, consideremos uma mistura cuja vaporização se efectua no ponto P situado sobre a isotérmica de 115°, a que corresponde a seguinte composição (os índices 1, 2 e 3, correspondem respectivamente ao benzeno, tolueno e xileno):

$$x_1 = 0{,}156$$
$$x_2 = 0{,}267$$
$$x_3 = 0{,}577$$

O vapor obtido no instante inicial tem a composição correspondente ao ponto Q, ou seja

$$y_1 = 0{,}395$$
$$y_2 = 0{,}314$$
$$y_3 = 0{,}291$$

Se esta fracção de vapor fosse totalmente condensada e destilada de novo, a vaporisação efectuar-se-ia sobre a isotérmica líquida correspondente ao ponto Q a uma temperatura aproximada de 99°. A composição do vapor obtido seria a correspondente ao ponto R e teria o valor

$$y'_1 = 0{,}686$$
$$y'_2 = 0{,}221$$
$$y'_3 = 0{,}093$$

Neste caso, as duas isotérmicas reduzem-se a dois pontos L e V correspondentes às temperaturas de vaporização e de condensação; as curvas de destilação reduzem-se ao segmento VL, assim como as conodais.

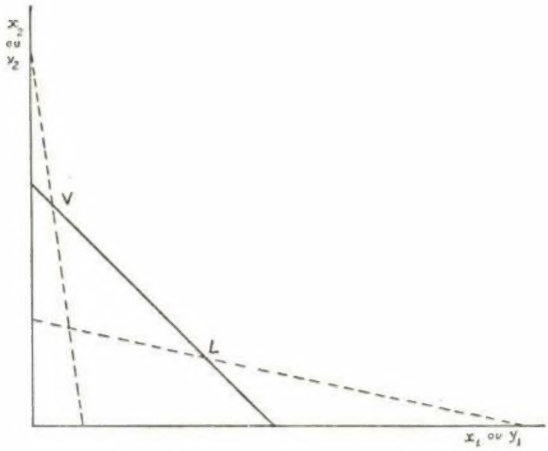


Fig. 3

Nestas condições, como a cada valor de x_1 corresponde um valor de x_2 mas não independente (visto que $x_2 = 1 - x_1$), a cada valor de x_1 corresponde uma temperatura de ebulição e a cada valor de y_1 uma temperatura de condensação. Traçando os gráficos da temperatura θ em função de x_1 e de y_1 e utilizando os mesmos eixos, obtém-se o gráfico da figura 4. (1)

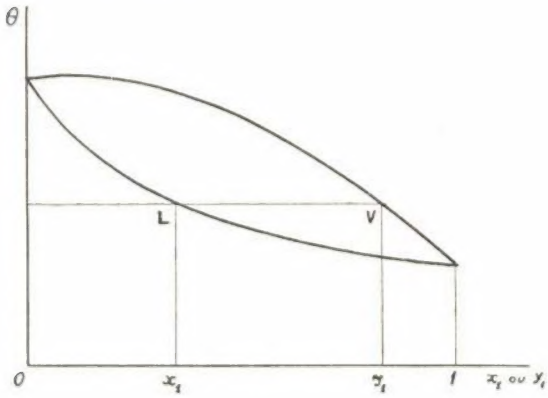


Fig. 4

Desta figura, conclui-se imediatamente que a mistura com a composição correspondente à abscissa do ponto L dá origem a um vapor correspondente à abscissa do ponto V; traçando a curva de y_1 em função de x_1, obtém-se a recta da figura 5.

d) *Desvios da lei de Raoult*

Como se sabe, (1) a lei de Raoult só é válida quando não há associações moleculares, as moléculas não são polares, as suas

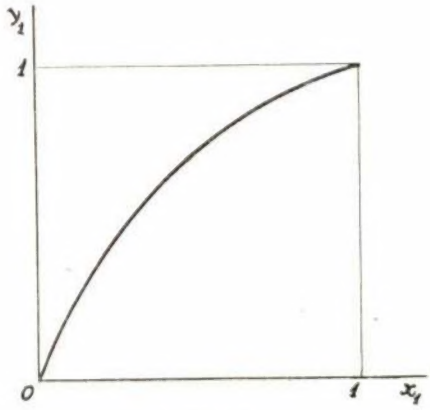


Fig. 5

dimensões são aproximadamente iguais e as forças inter-moleculares são aproximadamente as mesmas entre todas as moléculas. Estas condições não se verificam, em geral, na prática, e por isso, é necessário rever os resultados anteriores.

Os raciocínios que se fizeram mantêm-se integralmente mas a pressão p_i deixa de ser linear em x_i e, portanto, ter-se-á

$$p'_i = p_i \, \varphi \, (x_i),$$

e

$$\sum_i p_i \, \varphi \, (x_i) = p \; . \; . \; . \; 2^{IV})$$

Do mesmo modo será

$$\sum_i \frac{p}{p_i} \, \varphi_i \, (y_i) = 1 \; . \; . \; . \; 4^{IV})$$

Como as equações 1) e 3) se mantêm, as isotérmicas serão obtidas pela intersecção do plano definido por estas equações respectivamente com as superfícies $2^{IV})$ e $4^{IV})$. Sendo assim, as isotérmicas deixam de ser rectas mas as determinações efectuam-se do mesmo modo. Na figura 6 indicam-se as isotérmicas à temperatura $\theta = -165{,}3^{\circ}$ C e à pressão de 69 atmosferas da mistura hidrogénio-azoto-metana.

(1) Nesta figura, o segmento VL, representa, também, uma conodal, mas noutro sistema de eixos.

(1) Ver «Secagem», «Técnica» n.º 191, pág. 405.

No caso das misturas ternárias, o triângulo apresenta um aspecto diferente devido à forma das isotérmicas; nas misturas binárias, a posição dos pontos V e L da

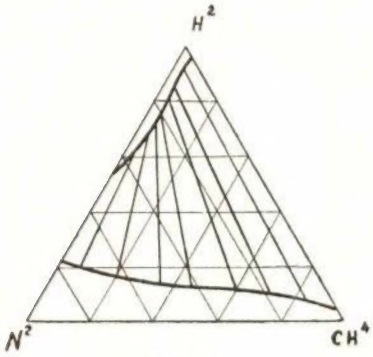


Fig. 6

figura 3 será diferente, o que dá origem a modificações no andamento das curvas das figuras 4 e 5.

Devido aos desvios da lei de Raoult, a relação $y_i = \frac{p_i\, x_i}{p}$ deixa de ser válida e, por isso, na prática, substitui-se o valor $\frac{p_i}{p}$ por um coeficiente K_i, função da pressão, da temperatura e da composição, tal que

$$y_i = K_i\, x_i$$

Nestas condições, as equações 2) e 4) passam a ser

$$\sum_i K_i\, x_i = 1 \;\ldots\ldots\; 2^V)$$

e

$$\sum_i \frac{y_i}{K_i} = 1 \;\ldots\ldots\; 4^V)$$

Os valores de K_i determinam-se a partir de curvas do tipo da figura 5.

e) *Misturas azeotrópicas*

1) *Generalidades*

Pode acontecer, como caso particular dos desvios da lei de Raoult, que, para determinadas composições da mistura líquida, as isotérmicas do líquido e do vapor, à mesma temperatura, tenham pontos comuns; sendo assim, a composição do vapor obtido é a mesma do líquido de que se partiu. As misturas com estas composições têm o nome de azeotrópicas, as quais se caracterizam, por darem origem a um vapor de composição constante. O mesmo se dá na destilação de líquidos não miscíveis, visto que, como se sabe, (1) a composição da fase vapor em contacto com uma mistura de líquidos não miscíveis depende sòmente das tensões de vapor dos componentes e não da composição da mistura; por essa razão, estas misturas são designadas, também, em geral, por azeotrópicas.

A existência de pontos azeotrópicos divide os diagramas em várias zonas correspondentes a determinados limites de composição, não sendo possível, a partir de uma mistura líquida de composição situada numa delas, obter um vapor com uma composição correspondente a outra.

Há um caso muito especial em que as duas isotérmicas constituem uma única curva, correspondendo a separação a um ponto designado por *ponto crítico,* que é um ponto a que se reduz a linha conodal. (2) A existência do ponto crítico corresponde à existência de uma zona em que as fases líquida e gasosa são idênticas.

Consideremos, mais concretamente, o caso das misturas ternárias e binárias.

2) *Misturas ternárias*

Na figura 7 apresenta-se um diagrama com um ponto crítico; este diagrama refe-

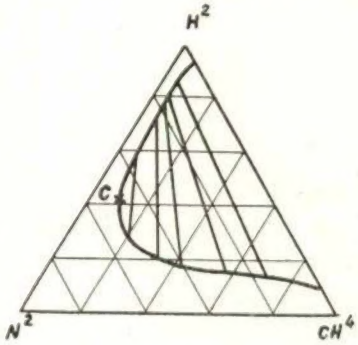


Fig. 7

re-se ao sistema da figura 6, à mesma temperatura, mas à pressão de 100 atmosferas.

(1) «Secagem», Técnica n.º 191, pág. 405

(2) «Extracção», Técnica n.º 185, pág. 1062

Em geral, os diagramas ternários apresentam-se com duas ou três zonas, como se indica respectivamente nas figuras 8 e 9.

O primeiro indica as duas zonas do sistema acetona — fenol — água e o segundo as três zonas do sistema álcool — água — benzeno. Neste segundo caso, verifica-se que o diagrama das composições apresenta uma

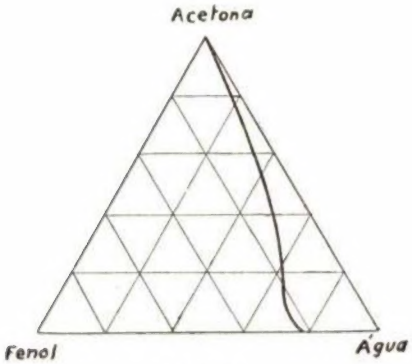


Fig. 8

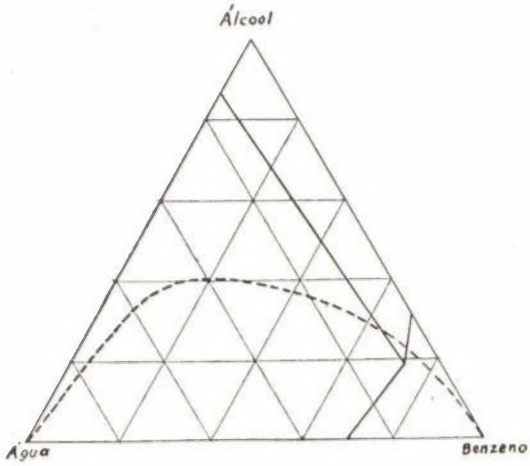


Fig. 9

zona heterogénea como se verifica pela curva a tracejado; nestas condições, o líquido obtido pela condensação do vapor de composição correspondente a um ponto da zona heterogénea é constituído por duas fases cujas quantidades e composição se determinam pelo processo habitual [1].

Como é evidente, as curvas de destilação nunca cortam as curvas que separam as zonas entre si.

[1] «Extracção», «Técnica», n.º 185, pág. 1061.

3) *Misturas binárias*

Nas figuras 10 (a e b) 11, 12 e 13 indicam-se quatro tipos de misturas binárias que

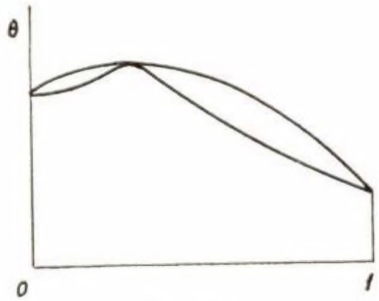


Fig. 10-a

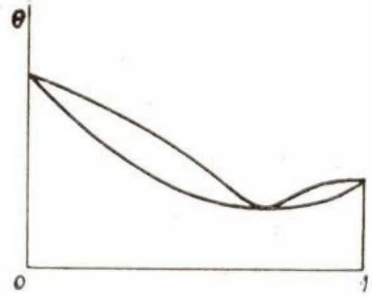


Fig. 10-b

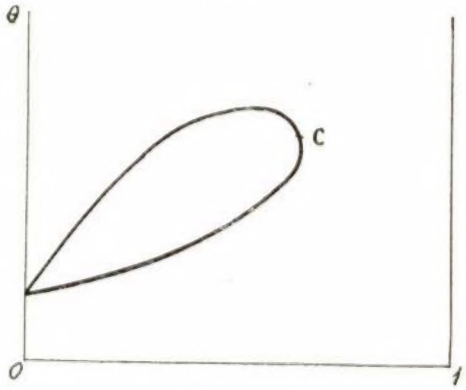


Fig. 11

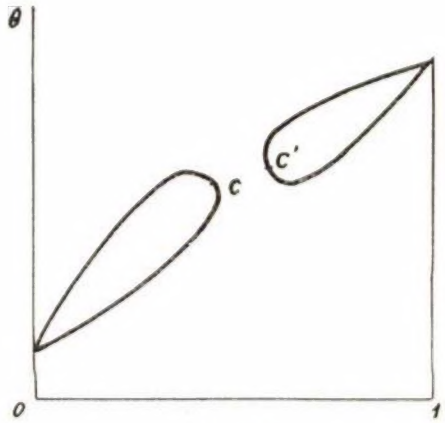


Fig. 12

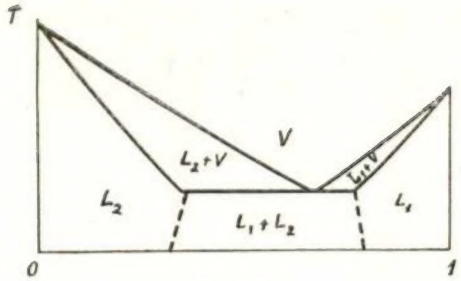


Fig. 13

são respectivamente: Com um ponto azeotrópico vulgar (o caso *a* corresponde a um máximo e o *b* a um mínimo), com um ponto crítico, com dois pontos críticos e com duas fases líquidas (líquidos imiscíveis) [1].

f) *Diagramas termodinâmicos*

1) *Generalidades*

Para calcular a energia mecânica ou calorífica posta em jogo numa destilação (em geral, a energia é calorífica mas pode ser mecânica, como no caso em que a destilação se faz a baixas temperaturas e se exige um compressor para a refrigeração) há toda a vantagem em recorrer a grandezas que se definam por meio de diferenciais exactas e que se possam calcular para a mistura líquida e para o vapor correspondente. Em princípio, poderiam escolher-se a energia interna U, a entalpia H e a entropia S; no entanto, a energia interna não tem interesse porque a vaporização não se efectua em geral, a volume constante; por este motivo, as grandezas que interessa considerar são a entalpia e a entropia.

2) *Valor da entalpia*

I) *Expressão geral*

Consideremos uma solução ideal ou gás ideal e designemos por x_i a fracção do componente i.

Como se sabe, o valor da entalpia H_0 num dado estado inicial será

$$H_0 = U_0 + p_0 v_0$$

O valor de U_0 é a soma das energias internas dos vários componentes adicionada da energia $\triangle U$ necessária para misturar os constituintes à temperatura constante T_0 e à pressão total p_0, ou seja

$$U_0 = \sum_i U_i x_i + \triangle U$$

Mas, como se sabe [1], num gás ou solução perfeita, o valor de U_0 depende só da temperatura; portanto,

$$U_0 = \sum_i U_i x_i ;$$

Por outro lado, representando por v_i o volume específico do componente i à pressão e temperatura da mistura será

$$p_0 v_0 = p_0 \sum_i v_i x_i$$

Substituindo no valor de H, ter-se-á

$$H_0 = \sum_i (U_i + p_0 v_i) x_i = \sum_i H_i x_i ,$$

sendo os valores de H_i tomados à pressão p_0 e à temperatura T_0 da mistura.

Deve, no entanto, notar-se o seguinte: As entalpias dos constituintes são definidas a menos de uma constante aditiva e, por isso, os diferentes valores de H_i são arbitrários e escolhidos de acordo com as conveniências de traçado.

O valor da entalpia H, à pressão p e à temperatura T, calcula-se a partir da expressão de dH que, como se sabe, [2] pode ser a seguinte:

$$dH = TdS + v\,dp$$

Notando que $T\,dS = dQ$ e exprimindo dQ em função do calor específico a pressão

---

[1] Para um estudo mais detalhado dos diagramas binários pode consultar-se «Chemical Engineering Thermodynamics» de Barnet F. Dodge, 1.ª edição, pág. 535 a 549.

[1] Física Geral e Experimental — Termodinâmica dos Gases Perfeitos.

[2] Física Geral e Experimental — Potenciais Termodinâmicos.

constante e do calor latente de compressão, vem [1]

$$T\,dS = C_p\,dT + h\,dp$$

Substituindo na expressão de d H, ter-se-á

$$dH = C_p\,dT + (v + h)\,dp$$

Mas como se sabe, [2]

$$h = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Logo,

$$dH = C_p\,dT + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]dp$$

Admitindo que o calor específico é uma função linear da composição será

$$C_p = \sum_i C_{pi}\,x_i$$

Portanto, finalmente

$$H = \int_{p_o}^{p}\left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right]dp +$$

$$+ \sum_i x_i \int_{T_o}^{T} C_{pi}\,dT + \sum_i H_i\,x_i\,,$$

sendo

$$\sum_i H_i\,x_i = H_o$$

Se a pressão se mantiver constante vem

$$H = \sum_i x_i \int_{T_o}^{T} C_{pi}\,dT + \sum_i H_i\,x_i$$

II) *Aplicação aos diagramas*

Consideremos uma mistura líquida de q componentes e calculemos o valor de $H_o = \sum_i H_i\,x_i$ para várias composições, a uma temperatura $T_o < T_{e_m}$, sendo T_{e_m} o valor mínimo das temperaturas de ebulição T_e das misturas desses componentes. A partir desse valor, calcula-se H_e para cada composição, à temperatura T_e, pela expressão anterior

$$H_e = \sum_i x_i \int_{T_o}^{T_e} C_{p_i}\,dT + H_o$$

Obtém-se, assim, uma superfície $\varphi(H_e, x_i) = 0$ num espaço a $(q + 1)$ dimensões que dá os valores de H_e às temperaturas de ebulição das várias misturas dos componentes considerados.

Para determinar a curva $\psi(H'_e, y_i) = 0$ da fase vapor à temperatura de condensação calculam-se os valores H'_{e_i} das entalpias dos vários componentes, na fase vapor, adicionando os calores latentes de vaporisação λ_i aos valores H_{e_i} na fase líquida; será, portanto,

$$H'_{e_i} = H_{e_i} + \lambda_i$$

A partir destes valores, calculam-se os valores H'_i a uma temperatura $T'_o > T'_{e_m}$ sendo T'_{e_m} o valor máximo das temperaturas de condensação T'_e; o valor H'_o correspondente será, portanto

$$H'_o = \sum_i H'_i\,y_i$$

A partir de H'_o e T'_e, calculam-se os valores de H'_e

$$H'_e = \sum_i y_i \int_{T'_o}^{T'_e} C'_{p_i}\,dT + H'_o\,,$$

sendo C'_{pi} os calores específicos na fase vapor [1].

Conhecidas as superfícies $\varphi(H_e, x_i) = 0$ e $\Psi(H'_e, y_i) = 0$, é necessário determinar as conodais para o que se recorre às curvas de destilação ou às conodais do diagrama de equilíbrio.

2) *Valores da entropia*

Neste caso, a entropia S_o num estado inicial será

$$S_o = \sum_i S_i\,x_i + \Delta S\,,$$

---

(1) Física Geral e Experimental — Coeficientes térmicos.

(2) Física Geral e Experimental — 2.ª fórmula de Clapeyron.

(1) Se fôr possível conhecer os valores de λ_e para as diferentes composições será simplesmente $H'_e = H_e + \lambda_e$.

sendo S_i a entropia de cada um dos componentes e ΔS a variação da entropia durante a mistura. Ao contrário do caso da entalpia o termo ΔS não é nulo, visto que a mistura dos diferentes componentes é um fenómeno irreversível; o seu valor para cada um, será

$$\Delta S_i = \int \frac{dQ_i}{T}$$

Mas

$$dQ = dU - p dv_i$$

Como $dU = 0$, vem

$$dQ = - p dv_i$$

Se a transformação for isotérmica, ter-se-á

$$\Delta S_i = - \frac{1}{T} \int_{v_i}^{v_o} p dv_i$$

sendo v_o o volume total e v_i o volume do gás se estivesse à pressão total p.

Mas, como se sabe, para uma transformação isotérmica, é

$$p = \frac{x_i RT}{v_i}$$

Portanto

$$\Delta S_i = - \frac{x_i RT}{T} \log \frac{v_o}{v_i} = - x_i R \log \frac{p_i}{p_o} =$$

$$= - x_i R \log \frac{p_o x_i}{p_o} = - x_i R \log x_i$$

Portanto

$$S_o = \sum_i S_i x_i - R \sum_i x_i \log x_i$$

A entropia noutras condições de pressão e de temperatura será, utilizando a expressão $dQ = C_p dT + h d p$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dp =$$

$$= \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) dp$$

Ter-se-á finalmente

$$S = - \int_{p_o}^{p} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp + \sum_i x_i \int_{T_o}^{T} \frac{C_{pi}}{T} dT + \sum_i S_i x_i$$

No caso das transformações a pressão constante, ter-se-á

$$S = \sum_i x_i \int_{T_o}^{T} \frac{C_{pi}}{T} dT + \sum_i S_i x_i$$

A construção das superfícies $\xi (S_e, x_i) = 0$ e $\zeta (S'_e, y_i) = 0$, das entropias das fases líquida e vapor, à temperatura de ebulição, faz-se como no caso das entalpias.

3) *Casos particulares*

Como casos particulares ter-se-ão os diagramas ternários e binários.

I) *Diagramas ternários*

Neste caso, as superficies correspondentes à ebulição e à condensação podem ter uma representação gráfica no espaço a 3 dimensões marcando os valores das entalpias ou entropias nas perpendiculares ao triângulo de equilíbrio passando pelos pontos representativos das diferentes composições. Na figura 14 representa-se o diagrama das entalpias.

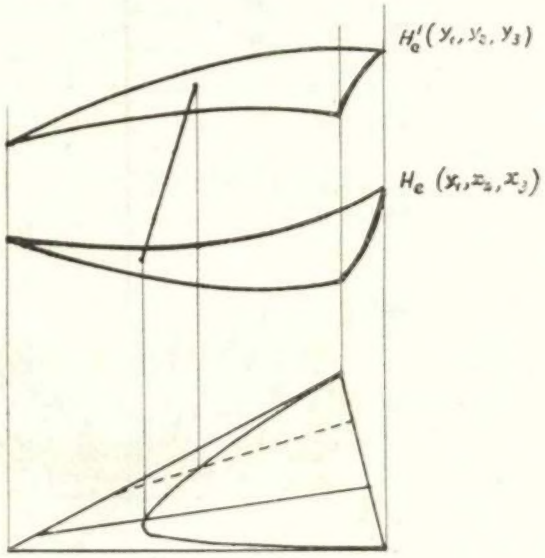


Fig. 14

Há também a possibilidade de fazer a representação gráfica de outra maneira, traçando as superfícies $\varphi (H_e, x_1, x_2) = 0$, $\Psi (H'_e, y_1, y_2) = 0$, $\xi (S_e, x_1, x_2) = 0$, e $\zeta (S'_e, y_1, y_2) = 0$, no espaço cartesiano

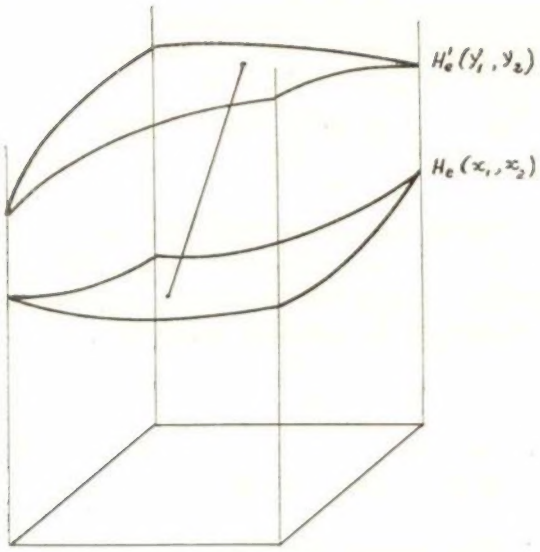


Fig. 15

visto que a variável x_3 não é independente ($x_3 = 1 - x_1 - x_2$). Obter-se-ão gráficos com o aspecto do da figura 15.

Deve notar-se que estes diagramas espaciais não têm interesse porque não há a possibilidade de efectuar medições directas.

II) *Diagramas binários*

Neste caso, o problema já apresenta interesse porque permite fazer um estudo, no plano, a partir do conhecimento das curvas $\varphi(H_e, x_1) = 0$, $\Psi(H'_e, y_1) = 0$, $\xi(S_e, x_1)$ e $\zeta(S'_e, y_1) = 0$ (sendo $x_2 = 1 - x_1$).

Na prática, é costume fazer um estudo geral das superfícies $\theta(H, S, x_1) = 0$ pelas suas projecções sobre os 3 planos coordenados, o que equivale a considerar as curvas $\varphi(H, x_1) = 0$, $\xi(S, x_1) = 0$ e $\eta(H, S) = 0$; esta última equação corresponde, como se sabe, ao diagrama de Mollier.

Estes diagramas são raros, no entanto, por falta de dados. Por isso só apresentamos os 3 diagramas para a mistura oxigénio-azoto à pressão atmosférica, a qual foi estudada por Keesom e Tuyn. (fig. 16)

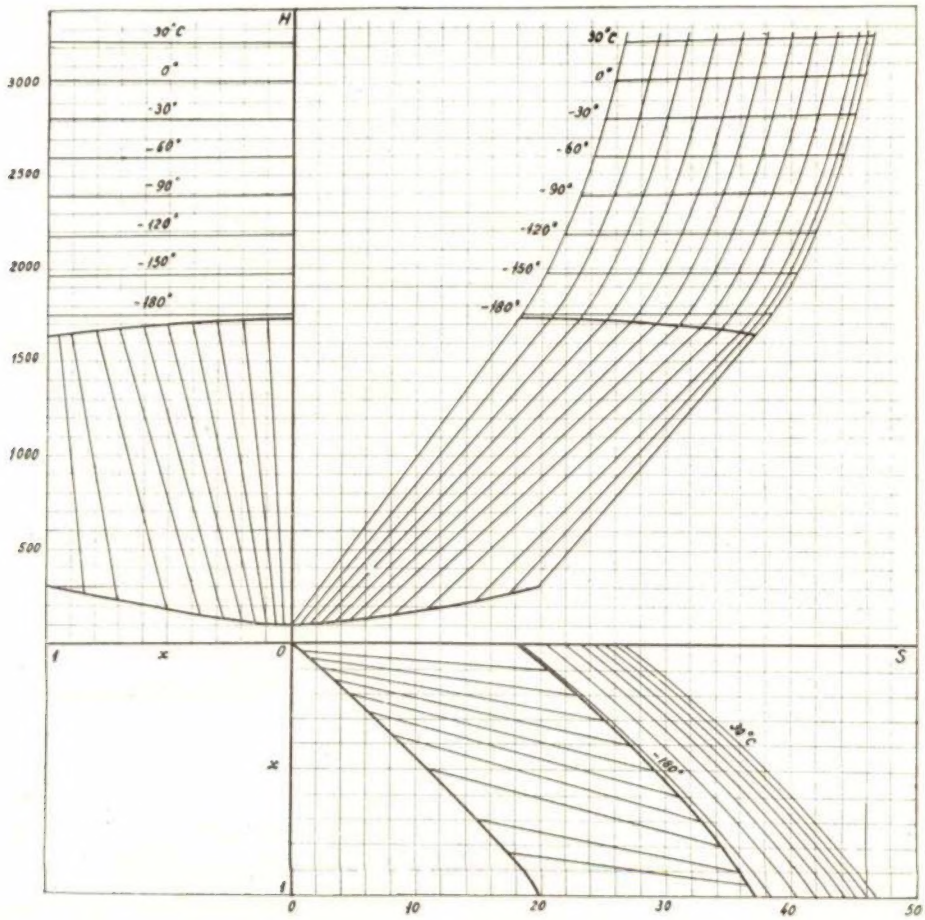
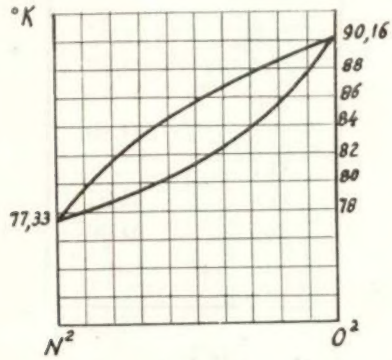


Fig. 16

As convenções seguidas foram as que se indicam a seguir, representando o oxigénio com o índice 1 e azoto com 2 e sendo o diagrama de equilíbrio oxigénio-azoto a uma atmosfera, o que se indica na figura 17.



Fig, 17

α — *Diagrama* (H, x)

Para $x_1 = 1$, $p_o = 1$ atmosfera e $T_{o1} = 90{,}16°$ K (ou $\theta_{o1} = 90{,}16 - 273{,}1 \sim -182°$ C), arbitrou-se $H_{o1} = He_1 = 100$ cal/mol. (A temperatura escolhida é a de ebulição do oxigénio puro).

O calor latente de vaporização do oxigénio é $\lambda_2 = 1632$ cal/mol e, portanto, será $H'_{o1} = H'_{e1} = H_{o1} + \lambda_1 = 1732$ cal/mol.

A temperatura de ebulição do azoto puro, a uma atmosfera é $T_{o2} = 77{,}3°$ K (ou $\theta_2 = -195{,}8°$ C) e, portanto, a $\theta_o = -182°$ C., qualquer mistura está no estado vapor; nestas condições, é mais cómodo começar por estudar a fase vapor.

Para H'_{o2} a $\theta_o = -182°$ C, arbitrou-se um valor igual a H'_{o1}, ou seja $H'_{o2} = 1732$ cal/mol; sendo assim, o valor de H'_o a $\theta_o = -182°$ C é independente da composição (visto que $H'_o = \Sigma H'_{oi} y_i$), tendo sempre o valor $H'_o = 1732$ cal/mol.

Desde que a pressão se mantenha constante será

$$H'_e = \int_{90,16}^{T_e} \sum_i C'_{pi} y_i \, dT + H'_o =$$

$$= \int_{90,16}^{T_e} (C'_{p1} y_1 + C'_{p2} y_2) \, dT + 1732$$

QUADRO I

y_1	y_2	T_e	$C'_{p1} y_1 + C'_{p2} y_2$	$\int_{90,16}^{T_e} C'_p \, dT$	H'_e cm cal/mol
0	1	77,33	7,168	— 91,5	1640,5
0,1	0,9	79,5	7,181	— 83,2	1648,8
0,2	0,8	81,5	7,201	— 61,9	1670,1
0.3	0,7	83,0	7,212	— 51,2	1680,8
0,4	0,6	84,5	7,222	— 40,4	1691,6
0,5	0,5	85,6	7,235	— 32,6	1699,4
0,6	0,4	86,6	7,243	— 25,4	1706,6
0,7	0,3	87,6	7,270	— 18,2	1713,8
0,8	0,2	88,6	7,284	— 10,9	1721,1
0,9	0,1	89,4	7,297	— 5,1	1726,9
1	0	90,16	7,309	0	1732,0

No quadro I indicam-se os valores do integral para vários valores de x_1 e x_2, sendo $C'_{p1} = 7{,}309$ e $C'_{p2} = 7{,}168$ calorias

por molécula e grau centígrado [1], determinando-se os valores de T_e a partir do diagrama de equilíbrio oxigénio — azoto.

O calor latente de vaporização do azoto é $\lambda_2 = 1337$ cal/mol e, portanto, $H_{e_2} = H'_{e_2} - \lambda_2 = 1640{,}5 - 1337 = 303{,}5$ cal/mol.

Conhecidos os valores de H_{e_1} e H_{e_2} poderiam calcular-se os diferentes valores de H_e; mas, como a mistura oxigénio — azoto não pode ser considerada como uma solução ideal, é mais rigoroso calcular esses valores a partir dos calores latentes de vaporização λ das misturas com várias composições. Esses valores determinados por Dana, são indicados no quadro II, assim como os resultados obtidos para H_e ($H_e = H'_e - \lambda$)

QUADRO II

y_1	y_2	λ em cal/mol	H_e em cal/mol
0	1	1337	303,5
0,1	0,9	1373	275,8
0,2	0,8	1412	258,1
0,3	0,7	1446	234,8
0,4	0,6	1485	206,6
0,5	0,5	1519	180,4
0,6	0,4	1550	156,6
0,7	0,3	1573	140,8
0,8	0,2	1600	121,1
0,9	0,1	1619	107,9
1	0	1632	100,0

As conodais determinam-se a partir do diagrama da figura 17, sendo os resultados reunidos no Quadro III.

β — *Diagrama* (S, x)

Para este diagrama, as convenções são as que se indicam a seguir.

Para $x_1 = 1$, $p_o = 1$ atmosfera e $T_o = T_{e_1} = 90{,}16°$ K, toma-se $S_{o_1} = S_{e_1} = 0$; portanto,

[1] Estes valores obtiveram-se a partir dos dados a — 181° C publicados em «Handbook of Chemistry», de Norbert Lange, pág. 1490.

QUADRO III

y_1	x_1
0	0
0,1	0,31
0,2	0,51
0,3	0,64
0,4	0,73
0,5	0,8
0,6	0,85
0,7	0,9
0,8	0,94
0,9	0,96
1	1

$$S'_{o_1} = S'_{e_1} = \frac{\lambda_1}{T_o} = \frac{1632}{90{,}19} = 18.11 \text{ cal/mol. grau}$$

Em seguida, arbitra-se $S'_{o_2} = 38{,}11$ cal/mol. grau e, portanto, $S'_{o_2} - S'_{o_1} = 20$ cal/mol. grau.

A entropia à temperatura T_o será, pois

$$S'_o = S'_{o_1} y_1 + S'_{o_2} y_2 - R(y_1 \log y_1 + y_2 \log y_2) = 18{,}11\, y_1 + 38{,}11\, y_2 - 2(y_1 \log y_1 + y_2 \log y_2),$$

tomando para R o valor $R = 2$ cal/mol. grau [1]

Os valores de S'_o são dados no quadro IV

QUADRO IV

y_1	y_2	$\log y_1$	$\log y_2$	$y_1 \log y_1 + y_2 \log y_2$	S'_o
0	1	$-\infty$	0	0	38,11
0,1	0,9	—2,3	—0,106	—0,3254	36,81
0,2	0,8	—1,61	—0,223	—0,5004	35,12
0,3	0,7	—1,205	—0,371	—0,6212	33,37
0,4	0,6	—0,916	—0,511	—0,6730	31,39
0,5	0,5	—0,697	—0,697	—0,6970	29,50
0,6	0,4	—0,511	—0,916	—0,6730	27,45
0,7	0,3	—0,371	—1,205	—0,6212	25,34
0,8	0,2	—0,223	—1,61	—0,5004	23,12
0,9	0,1	—0,106	—2,3	—0,3254	20,76
1	0	0	$-\infty$	0	18,11

[1] «Secagem», «Técnica» n.º 191, pág. 409

Para os diferentes valores de T'_e, calcula-se S'_e pela relação

$$S'_e = \sum_i \int_{T'_o}^{T'_e} \frac{C'_{pi}\, x_i}{T}\, dT + S'_o =$$

$$= \int_{T'_o}^{T'_e} \frac{C'_p}{T}\, dT + S'_o .$$

Admitindo que nos diferentes intervalos de integração C'_p é sensìvelmente constante será

$$\int_{T'_o}^{T'_e} \frac{C'_p}{T}\, dT = C'_p \int_{90,16}^{T'_e} \frac{dT}{T} = C'_p \log \frac{T'_e}{90,16}$$

Os resultados do cálculo e os valores finais de S'_e são indicados no quadro V

QUADRO V

T'_e	$\log \frac{T'_e}{90,16}$	$C'_p \log \frac{T'_e}{90,16}$	S'_e
77,33	— 0,147	— 1,05	37,06
79,5	— 0,120	— 0,86	35,95
81,5	— 0,099	— 0,71	34,41
83,0	— 0,083	— 0,60	32,77
84,5	— 0,064	— 0,46	30,93
85,6	— 0,051	— 0,37	29,13
86,6	— 0,041	— 0,29	27,16
87,6	— 0,028	— 0,20	25,14
88,6	— 0,018	— 0,13	22,99
89,4	— 0,009	— 0,07	20,69
90,1	0	0	18,11

Para calcular as entropias na fase líquida pode aproximadamente utilizar-se a relação.

$$S_e = S'_e - \frac{\lambda}{T'_e} .$$

Deve notar-se, no entanto, que se se efectuar o cálculo de S'_e a partir de S_e se tem

$$S'_e = S_e + \frac{\lambda}{T_e} .$$

Há, portanto, uma diferença de resultados visto que $T'_e \neq T_e$.

Por consequência, para calcular S_e é necessário entrar em linha de conta com a variação de entropia devida à diferença de composição das fases líquida e de vapor para cada temperatura de vaporização e de condensação; no entanto para não complicar os cálculos vai utilizar-se a relação

$$S_e = S'_e - \frac{\lambda}{T_m} ,$$

tomando para T_m um valor médio entre T_e e T'_e. Este cálculo só é válido, evidentemente, em primeira aproximação.

No quadro VI, indicam-se os resultados.

As conodais determinam-se como no caso do diagrama (H, x).

7 — Diagrama (H, S)

Este diagrama obtém-se a partir dos anteriores para cada valor de x.

QUADRO VI

y_1	y_2	T_e	T'_e	T_m	$\frac{\lambda}{T_m}$	S_e em cal/mol. grau
0	1	77,33	77,33	77,33	17,2	19,86
0,1	0,9	78,0	79,5	78,75	17,4	18,55
0,2	0,8	78,6	81,5	80,05	17,6	16,81
0,3	0,7	79,3	83,0	81,15	17,8	14,97
0,4	0,6	80,5	84,5	82,50	18,0	12,93
0,5	0,5	81,2	85,6	83,40	18,2	10,93
0,6	0,4	82,7	86,6	84,65	18,3	8,86
0,7	0,3	84,0	87,6	85,80	18,4	6,74
0,8	0,2	85,8	88,6	87,20	18,4	4,59
0,9	0,1	87,8	89,4	88,60	18,3	2,39
1	0	90,16	90,16	90,16	18,11	0

(Continua)

VIDA ESCOLAR E ASSOCIATIVA

A propósito da nossa breve nota, do último número da Técnica, acerca da agremiação em vias de formação, intitulada «Associação dos Antigos Alunos e Amigos do I. S. T.», temos recebido quer oralmente quer por escrito o apoio de muitos engenheiros, saídos da nossa escola e ocupando posições de relevo no campo da Engenharia.

É motivo de satisfação para a A. E. I. S. T., ver-se apoiada por tão grande número de «Antigos Alunos» e actuais engenheiros.

Tomamos a liberdade de publicar uma carta do Sr. Eng.º Celestino da Costa, a qual, por ter conseguido sintetizar o parecer daqueles que nos apoiam, nos pareceu conveniente que fosse conhecida de todos os «Antigos Alunos» do I. S. T.

Ex.mo Sr. Presidente da Associação dos Estudantes do I. S. T.

Vem esta carta a propósito das páginas dedicadas por V. Ex.ª aos antigos alunos do I. S. T., insertas na Técnica n.º 196.

Como «sócio antigo aluno» não quero deixar de manifestar a minha maior admiração e aplauso ao desenvolvimento que a A. E. I. S. T. tem tomado e cujo conjunto de actividades é simplesmente notável: uma verdadeira Associação, de amplos objectivos e vitalidade admirável.

Mas tem a presente carta o objectivo de emitir um voto: inteiro apoio para englobar a «Associação dos Antigos Alunos do I. S. T.» na secção de Sócios Antigos Alunos. Inteiro desapoio para englobar nesta a «Associação dos Amigos do I. S. T.

Eu ainda não consegui perceber o verdadeiro alcance e objectivo dessa Associação recentemente formada; e porque me faltam elementos de informação, necessários e suficientes, raciocino do seguinte modo; se os engenheiros se reunem em Associação, por causa da defesa legal dos seus interesses — têm a Ordem; se o fazem por interesses gerais e culturais — têm a Associação (que ainda existe); se o fazem por amor e interesse pela Escola, três hipóteses se me apresentam e que cito por ordem de importância crescente:

a) Interesse pelas instalações e edifícios
b) Interesse pelo corpo docente.
c) Interesse pelo aluno.

Todos estes objectivos, ao que me quere parecer, se podem perfeitamente realizar (e porventura mais verdadeira e objectivamente) como Sócios Antigos Alunos.

Nesta categoria não estão incluídos os Amigos. Oxalá sejam eles numerosos e bons e, uma vez demonstrado o inegável carácter de amizade — porque não fazê-los sócios honorários, já que uma Associação só pode honrar-se com isso?

Temo que este meu critério seja demasiado exclusivista, mas não deixa por isso de ser aquele porque me guio, ao emitir o meu voto — se acaso a ele tenho direito.

Apresentando-lhe os protestos da minha maior consideração, subscrevo-me

De V. Ex.ª
M.to Atenciosamente

Pedro Celestino da Costa

PROCESSOS UNITÁRIOS DA QUÍMICA ORGÂNICA

POLIMERIZAÇÃO

PELO ENG.º QUÍMICO-INDUSTRIAL MANUEL CHAGAS ROQUETTE

(Assistente do I. S. T)

(Continuação)

C. D. 661.73

II — Mecanismo da polimerização

1 — Caracteristicas do processo

As grandes associações de moléculas podem formar-se devido a 2 tipos de causas:

a) forças de natureza física (forças de Van der Waals...)
b) forças de natureza química (criação de ligações, devido a reacções químicas).

Para o primeiro tipo de associação, a energia de ligação é pequena, da ordem das 3 a 6 g. cal/mole. Trata-se, por exemplo, de associações moleculares em água, alcoóis, ácidos orgânicos (coloides), que uma ligeira perturbação de ordem física ou química consegue desfazer (variação do pH, filtração). No segundo tipo, pelo contrário, as energias das ligações que constituem a associação molecular são da ordem das 50 a 100 g. cal/mole, conduzindo assim a macromoléculas estáveis. A exotermicidade elevada da polimerização, e ainda a circunstância dessa exotermicidade poder ser libertada num pequeno intervalo de tempo (a reacção pode embalar, com perigo de explosões e incêndios) constituem uma das características mais importantes deste processo unitário.

a) *Tipos de polimerização*

Carothers sintetizou em 2 princípios, os processos fundamentais de polimerização:

1 — existe, em qualquer polímero sintético, um tipo unitário de associação química (mero), obtido à custa de um conjunto limitado de moléculas (quase sempre 2 a 3 moléculas e sempre um número digito) que se repete a toda a cadeia.

2 — existem 3 tipos fundamentais de polimerização:

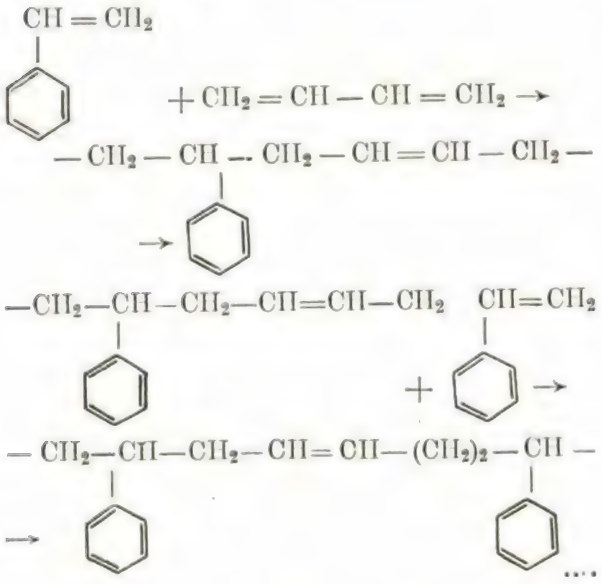
polimerização pròpriamente dita, quando o monómero é uma molécula simples.

copolimerização, quando o monómero se obtém a partir de 2 ou mais moléculas monoméricas por simples reacção de adição

policondensação, quando o monómero se obtém a partir de 2 ou mais moléculas monoméricas, por reacção de condensação, e geralmente, com a libertação de um produto no estado gasoso (OH_2, NH_3...)

Como exemplo de polimerização pròpriamente dita, vimos já, a formação do neopreno e do polietileno. São policondensações típicas as polimerizações que conduzem a fenoplastas e às resinas alquid.

Vejamos um exemplo de copolimerização (a obtenção da borracha sintética G-R-S, a partir da butadiena e do stireno:



As reacções de policondensação apresentam-se, quase sempre, como reacções equilibradas.

Há a necessidade de eliminar as moléculas voláteis que se formam durante o processo (NH_3, OH_2...), à medida que a reacção prossegue. Por vezes, na prática industrial, essa eliminação torna-se difícil, devido à viscosidade do meio, que aumenta com o crescimento das cadeias do polímero. São reacções que decorrem gradualmente, ainda que possam embalar.

As copolimerizações e as polimerizações pròpriamente ditas apresentam-se como reacções de cadeia, conduzindo durante o processo, a moléculas de vida extraordinàriamente curta, que se transformam consecutiva e ràpidamente em moléculas de peso molecular cada vez mais elevado, até se transformarem as macromoléculas estabilizadas.

b) *Fases da polimerização*

Duma maneira geral, em qualquer polimerização existem 3 fases fundamentais:

1) iniciação ou activação
2) crescimento ou propagação
3) fase final ou estabilização.

Designando por M uma molécula mònomérica (que se considera quantitativamente, para maior simplicidade, idêntica ao monómero e ao mero) e por $*$ um estado de activação, teremos:

na iniciação:

$$M \rightarrow M^*$$

durante o crescimento:

$$M^* + M \rightarrow MM^*$$

$$MM^* + M \rightarrow MMM^*$$

na estabilização:

$$M \ldots\ldots M^* \rightarrow M \ldots\ldots M$$

Em certas polimerizações industriais (fabricação de borrachas sintéticas, por exemplo) há a necessidade de dividir o processo de polimerização em 2 fases principais, obtendo-se um polímero intermédio, que sofrerá, mais tarde, uma polimerização complementar. Esta estabilização intermédia (meta-estabilidade) consegue-se pela adição duma substância com propriedades inhibitivas (inhibidor). Essa substância tem de ser removida, a fim de permitir que a polimerização se complete. Teremos nestes casos a seguinte marcha da polimerização:

1) activação
2) crescimento
3) adição do inhibidor (meta-estabilidade)
4) remoção do inhibidor
5) crescimento
6) estabilização final da cadeia.

Dos exemplos apresentados conclui-se que em todo o processo da polimerização dominam 2 mecanismos basilares: activação e inhibição. Vejamos em que consistem.

c) *Activação*

A activação pode ser espontânea (casos de autopolimerização, formação dos para-aldeidos a partir dos aldeidos; a resinifica-

ção do furfural). Mas geralmente este tipo de activação só por si não interessa na prática, pois ou é muito lento ou incontrolável.

A activação interna (a activação química para a polimerização da própria molécula), é sempre devida à existência de = ou ≡ e é ela a responsável pelas autopolimerizações. Esta activação cresce com a concentração da não saturação. Assim dentre os seguintes hidrocarbonetos:

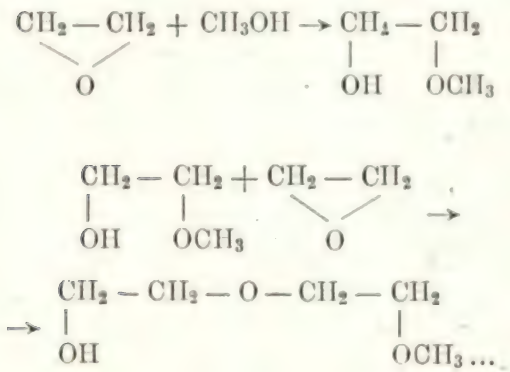
$CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$	butena 1
$CH_2 = CH - CH = CH_2$	butadiena 1,3
$CH \equiv C - CH_2 - CH_3$	butina 1

a diena polimeriza-se muito mais fàcilmente do que a alcena, e ainda mais enèrgicamente reage a alcina, cuja polimerização tem carácter explosivo.

Duma maneira geral, a activação interna é completada pelos chamados agentes de activação, que podemos considerar agrupados nas seguintes categorias:

1) catalizadores
2) aquecimento
3) agentes foto-químicos.

Os catalizadores, são empregados na grande maioria das polimerizações industriais, como agentes de activação. Por vezes o seu mecanismo de actuação, é bem conhecido. Assim sabe-se que o óxido de etena se polimeriza, em presença de diminutas quantidades de metanol, segundo o esquema:



A polimerização provocada por um agente de activação puramente térmico, tem-se revelado, na maior parte dos casos, impossível na prática. Uma polimerização sem catalizador, e apenas por meio de aquecimento, conduz, em geral, a uma carbonização dos produtos. No entanto, juntamente com o emprego do catalizador, o aquecimento térmico é o processo de activação corrente.

O emprego dos agentes fotoquímicos (luz solar, radiações ultra-violetas) encontra-se ainda na fase de estudo.

d) *Inhibição*

A inhibição ou estabilização da cadeia (paragem do seu crescimento) pode ser devida a diversas causas:

1) colisão entre 2 cadeias, já com pouca actividade
2) colisão duma cadeia com as paredes do vaso de reacção
3) acção de certas substâncias químicas (inhibidores)
4) acção de impurezas
5) excesso de um dos reagentes.

2 — Teoria de Carothers-Flory

Baseando-se nos factos experimentais, Carothers e Flory verificaram que as polimerizações se efectuavam segundo 2 esquemas basilares:

1) a polimerização produz exclusivamente produtos solúveis, por mais longe que a reacção prossiga;
2) a polimerização conduz à formação de um gel, e obtêm-se produtos insolúveis, quando se deixa prosseguir a reacção, para além de um determinado ponto.

O 1.º esquema é característico de moléculas com 2 funcionalidades (por exemplo a policondensação do glicol com anidrido ftálico); obtêm-se polímeros de cadeia linear.

O 2.º esquema é próprio dos sistemas capazes de produzir um polímero com cadeia

espacial a 3 dimensões (por exemplo policondensação do anidrido ftálico com a glicerina).

O ponto de formação do gel coincidiria com o início de constituição de moléculas infinitamente grandes. Estas moléculas são na realidade finitas, mas se as compararmos com as moléculas vulgares, que existem até à formação do gel, podemos considerá-las infinitamente grandes.

Foi precisamente este 2.º esquema, o de maior interesse prático, que Carothers e Flory estudaram à luz desta teoria.

3 — Equações de Carothers

a) *Equações*

Carothers deduziu um conjunto de relações entre as funcionalidades, o grau de polimerização, a taxa de transformação e a formação do gel. Essas deduções têm sido confirmadas, em numerosos ensaios, pela realidade experimental.

Vejamos como Carothers, estabeleceu as suas equações. Seja:

f = o grau de funcionalidade (definido como o número médio de funcionalidades por molécula monomérica)

N_0 = o número total de moléculas monoméricas presentes, ao iniciar-se a transformação

N = o número total de moléculas, no fim da transformação

p = a taxa de transformação (definida como a fracção das funcionalidades que reagirem

$\overline{DP}_n$ = o grau de polimerização médio

Donde:

$$DP_n = K \frac{N_0}{N} \qquad 0 < K \leqslant 1 \quad K = \text{finito}$$

$K = 1$ (se o monómero coincidir com a molécula monomérica)

$N_0 f$ = número total de funcionalidades no início da reacção

E porque, a ligação de quaisquer 2 moléculas, se faz sempre à custa de 2 funcionalidades:

$2(N_0 - N)$ = número total de funcionalidades, que deixam de existir, até ao fim da transformação.

Será então:

$$p = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f} \qquad (1)$$

Donde:

$$p = \frac{2}{f} - \frac{2 . K}{DP_n . f}$$

Para um valor suficientemente grande de $\overline{PN}_n$:

$$p = \frac{2}{f} \left(\overline{DP}_n \to \infty \right) \qquad (2)$$

A 2.ª equação de Carothers indica-nos qual a taxa de transformação, que se deve atingir a fim de se obter um peso molecular infinito (na prática suficientemente grande) e uma viscosidade infinita, isto é, a formação do gel.

Estas equações aplicam-se a polimerizações que conduzem a moléculas dispostas no espaço a 2 ou 3 dimensões.

b) *Confirmação experimental*

Vejamos um exemplo de aplicação desta teoria a um caso prático. Quando se efectua a reacção da glicerina com o ácido succínico nas seguintes proporções:

$CH_2CH - CHOH - CH_2OH$ — 2 moléculas

$CO_2H - CH_2 - CH_2 - CO_2H$ — 3 moléculas

verifica-se que a viscosidade, a princípio, aumenta lentamente e de repente cresce enormemente, formando-se o gel No entanto grande parte do ácido, no fim do processo, encontra-se por reagir.

Apliquemos as equações de Carothers a esta polimerização. O grau de funcionalidade segundo a definição dada será:

$$f = \frac{n_g . f_g + n_a . f_a}{n_g + n_a}$$

em que:

n_g = n.º do moléculas de glicerina
n_a = n.º de moléculas de ácido
f_g = funcionalidade da molécula de glicerina
f_a = funcionalidade da molécula de ácido

Substituindo pelos respectivos valores numéricos:

$$f = \frac{2 \times 3 + 3 \times 2}{3 + 2} = \frac{12}{5} = 2{,}4$$

Entrando com este dado na 2.ª equação de Carothers:

$$p = \frac{2}{2{,}4} = 0{,}83$$

Este valor representa a taxa de transformação, a partir da qual, a formação do gel seria completa: indica portanto um limite superior (o qual só seria atingido para $\overline{DP}_n \rightarrow \infty$, e $\overline{DP}_n$ será, apenas, muito elevado).

Em face das equações e da teoria de Carothers pode, semelhantemente determinar-se o limite inferior da taxa de transformação desta reacção.

Admitamos que a glicerina, numa 1.ª fase, reage como molécula apenas com 2 funcionalidades, e só posteriormente reage a outra funcionalidade. Nestas condições (confirmadas pela experiência), na 1.ª fase do processo formar-se-iam cadeias de polímero, só à custa da perda de 2/3 das funcionalidades da glicerina. 1/3 das funcionalidades do ácido succínico ficariam igualmente por reagir nesta 1.ª fase da reacção (devido à bifuncionalidade da glicecina).

Portanto p (fracção das funcionalidades que reagiram) tomaria para esta fase um valor p′:

$$p' = \frac{2}{3} = 0{,}67$$

Mas este valor é um limite inferior, visto que a poli-esterificação da glicerina com o ácido succínico, considerando a funcionalidade do poliol = 2, conduz directamente a cadeias lineares. O ponto de formação do gel, só seria atingido quando, a terceira funcionalidade da molécula da glicerina, começasse a reagir conduzindo a uma estrutura com ligações cerradas, que finalmente produziria o gel.

Em resumo, baseando-nos nas equações e na teoria de Carothers podemos afirmar que os limites superior e inferior das taxas de transformação da polimerização citada são:

$$p = 0{,}83$$
$$p' = 0{,}67$$

Este processo de polimerização, e precisamente nas condições postuladas, foi estudado por diferentes experimentadores em numerosas experiências.

Os valores experimentais achados para as taxas de transformação oscilaram entre 0,75 e 0,80. Estes resultados numéricos estão situados entre os limites ($p' = 0{,}67$ e $p = 0{,}83$), calculados a partir da teoria e das equações de Carothers.

4 — Equações de Flory

Flory aplicou princípios da teoria estatística a um sector muito mais restricto, do que é abrangido pelas equações de Carothers. Baseou-se em 2 hipóteses, que apenas se verificam aproximadamente, mesmo no tipo de polimerizações a que se aplica a teoria de Flory.

a) a reactividade da funcionalidade é independente do comprimento da molécula a que está ligada.
b) durante a polimerização a probabilidade de qualquer funcionalidade reagir é uma probabilidade independente não influenciada pelo número e configuração das outras funcionalidades, encerradas na mesma molécula (não se consideram acções intra-moleculares).

O afastamento entre a realidade e o que se postula na 2.ª hipótese parece ser o principal factor responsável pela divergência entre os valores calculados pelas equações de Flory e os determinados experimentalmente.

a) *Polímeros de cadeia linear*

Flory estudou as polimerizações conduzindo a cadeias lineares de polímeros, à custa de co-polimerizações ou policondensações, que envolvam apenas um determinado tipo de reacção, por exemplo uma esterificação.

Flory demonstra, que partindo de quantidades equivalentes das funcionalidades, se for

x — o número de meros numa certa cadeia

ωx — a taxa ponderal das cadeias com x meros se verificará:

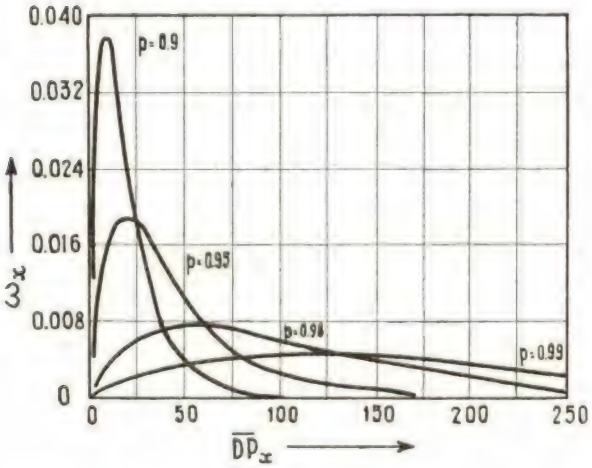
$$\omega x = x\, p^{x-1} (1 - p)^2 \qquad (1)$$

A taxa de transformação p_x, necessária para se obter uma quantidade máxima de cadeias com x meros é dada pela expressão:

$$p_x = \frac{x - 1}{x + 1} \qquad (2)$$

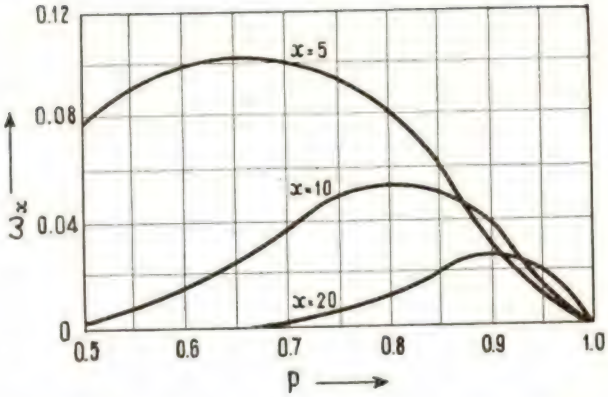
Designado por N_x, o título molecular das cadeias com x meros, surge nova relação:

$$N_x = p^{x-1} (1 - p) \qquad (3)$$



Distribuição de cadeias lineares numa policondensação

Para valores elevados de p



Distribuição de cadeias lineares numa policondensação

Variação dos títulos ponderais ω_x de cadeias com x meros

Flory, demonstrou ainda, para os casos estudados e baseando-se nas hipóteses atrás indicadas que:

$$\frac{\overline{M\omega}}{\overline{M_n}} = 1 + p \qquad \frac{\overline{M_z}}{\overline{M_n}} = \frac{1 + 4p + p^2}{1 + p} \qquad (4)$$

Isto é, quando a taxa de transformação tende para a unidade (obtenção de cadeias de comprimento infinito; na prática, de comprimento muito elevado):

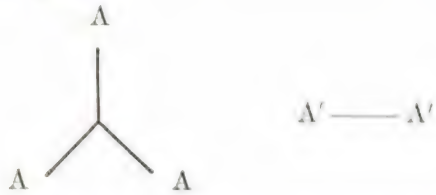
$$\lim_{p \to 1} \frac{\overline{M\omega}}{\overline{M_n}} = 2 \qquad \lim_{p \to 1} \frac{\overline{M_z}}{\overline{M_n}} = 3 \qquad (5)$$

A experiência tem confirmado estas conclusões, dentro das aproximações postuladas por Flory.

b) *Polímeros de cadeia espacial*

Flory estendeu o seu estudo, à semelhança do que fizera para os polímeros de cadeia linear, às copolimerizações ou policondensações, que envolvem apenas um determinado tipo de reacção.

Supomos, nas condições indicadas e dentro das hipóteses fundamentais desta teoria, uma polimerização entre moléculas dos seguintes tipos:



Considere-se o desenvolvimento a partir dum determinado segmento de cadeia, e

admitamos que se obtém uma cadeia do tipo da que foi representada, para exemplificar o traçado das curvas de Flory. Essa cadeia obteve-se por reacções entre as funcionalidades A e A′: há sempre, no entanto, em qualquer instante, nós livres.

Admitamos que existe, num dado instante, uma certa probabilidade α de que uma funcionalidade A dum determinado grupo de irradiação estranho à cadeia reaja, de preferência, com qualquer funcionalidade A′ dum nó livre dessa cadeia, e que não reaja com qualquer outro nó livre, também estranho à cadeia considerada. Evidentemente α depende das concentrações relativas das funcionalidades A e A′, do grau de funcionalidade e da taxa de transformação, nesse mesmo instante.

A probabilidade de que essa funcionalidade A reaja com um nó livre estranho à cadeia será, por conseguinte $1 - \alpha$.

Prova-se que para o exemplo considerado para $\alpha < \frac{1}{2}$ é impossível a expansão indefinida das cadeias (isto é a obtenção de moléculas infinitas): a propagação da cadeia cessa.

Para $\alpha > 1/2$, já é possível a obtenção de moléculas de elevado peso molecular.

$$\alpha_c = \frac{1}{2} \qquad (6)$$

marca o ponto crítico, só a partir do qual é possível a formação das macromoléculas.

Para copolimerizações e policondensações entre moléculas com 4 funcionalidades (por exemplo, o pentaeritrol) e moléculas de 2 funcionalidades, Flory demonstrou que:

$$\alpha_c = \frac{1}{3} \qquad (7)$$

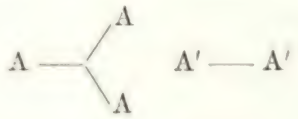
α_c = valor de α para o ponto crítico

E dum modo geral, para copolimerizações e policondensações entre moléculas com F funcionalidades e moléculas com 2 funcionalidades:

$$\alpha_c = \frac{1}{F - 1} \qquad (8)$$

Vejamos, agora, como se podem determinar os valores de α, durante o processo de polimerização.

Suponhamos uma copolimerização efectuada à custa de moléculas de funcionalidades A e A′, misturadas nas proporções equivalentes:



e que todas as funcionalidades são igualmente reactivas, ou que, pelo menos, a sua reactividade difere muito pouco.

Consideremos l a relação entre as funcionalidades A, que já reagiram num dado instante, e as funcionalidades A′, que também já reagiram. Esse valor é, evidentemente, para cada caso, uma constante.

A probabilidade P_A de reacção duma determinada funcionalidade A é igual à fracção da funcionalidade correspondente que já reagiu; semelhantemente para a probabilidade $P_{A'}$ de reacção de qualquer funcionalidade A′.

Teremos ainda:

$$P_A = l\, P_{A'} \qquad (9)$$

e

$$\alpha = l\, P_{A'}^2 = \frac{P_A^2}{l} \qquad (10)$$

para $l = 1$ (reagentes nas proporções equivalentes):

$$P_A = P_{A'} = P \qquad (11)$$

$$\alpha = P^2 \qquad (12)$$

α, poderá ser determinado, em qualquer fase da polimerização a partir do conhecimento da composição molecular e da taxa de transformação.

No ponto crítico ($\alpha = 1/2$), Flory demonstrou (para quantidades equivalentes ou não das funcionalidades), que:

$$P_A \cdot P_{A'} = \frac{1}{2} \qquad (13)$$

Se as funcionalidades A estiverem em excesso, ($l > 1$), em face da definição de $P_{A'}$ e da relação (9), quando a reacção cessar:

$$P_A = 1 \qquad P_{A'} = \frac{1}{l} \tag{14}$$

Pelo contrário, se o excesso for das funcionalidades A' ($l < 1$), no fim da reacção, devido à definição de P_A e à relação (9):

$$P_{A'} = 1 \qquad P_A = l \tag{15}$$

Substituindo estes valores na equação (13) relativa ao ponto crítico, conclui-se que o valor crítico de α, só pode ser alcançado para determinada zona de valores de l:

$$2 > l > \frac{1}{2}$$

Um excesso grande de qualquer dos reagentes não só pode impedir a propagação da reacção, mas até ser responsável pela não formação de polímeros de elevado peso molecular.

No caso dum sistema de polimerização, em que se parte de quantidades equivalentes, dum composto com 4 funcionalidades C e doutro com 2 funcionalidades D, chega-se a expressões idênticas às anteriores, para o cálculo do valor de α. No ponto crítico:

$$P_c \cdot P_D = \frac{1}{3} \tag{16}$$

Vejamos uma aplicação prática da equação (16): poli-esterificação do penta-eritrol com o ácido adípico, para quantidades equivalentes das 2 moléculas. Teremos:

$$\alpha = P^2$$

E para o ponto crítico:

$$\alpha = \frac{1}{3} = P^2$$

Valor calculado:

$$P = 0{,}577$$

Valor determinado experimentalmente:

$$P = 0{,}606$$

Em todas as determinações experimentais:

$$P_{(exp)} > P_{(calc)}$$

facto que se justifica pela criação de ligações intramoleculares.

c) *Distribuição molecular em sistemas com grupos de irradiação a 3 funcionalidades*

Fàcilmente verifica-se que num sistema polimolecular, em que os grupos de irradiação correspondem a 3 funcionalidades, existe a relação:

$$Z = 2n + 1 \tag{17}$$

em que:

Z = número de segmentos de cadeia (complexidade molecular)
n = número de nós de irradiação

A probabilidade para que ambos os nós dum segmento de cadeia considerado isoladamente, sejam nós de irradiação será:

$$\alpha \cdot \alpha = \alpha^2 \tag{18}$$

A probabilidade para que um dos nós do referido segmento de cadeia, seja um nó livre, e que o outro seja, simultâneamente, um nó de irradiação será:

$$\beta = \alpha\,(1 - \alpha) \tag{19}$$

Demonstra-se estatìsticamente que o título ponderal ω_Z das cadeias ou moléculas de complexidade molecular Z é dado pela relação:

$$\omega_Z = (1-\alpha)^2 \frac{(Z+1)!\,\beta^{\frac{Z-1}{2}}}{\left(\frac{Z+1}{2}\right)!\left(\frac{Z+3}{2}\right)!} \tag{20}$$

em que Z é sempre um número inteiro ímpar.

Em face de (17), o título ponderal ω_n das macromoléculas de cadeias com n pontos de irradiação será, representado por:

$$\omega_n = \omega_z = (1-\alpha)^2 \cdot \frac{(2\,n+2)\,!}{(n+1)\,!\,(n+2)\,!}\,\beta^n \quad (21)$$

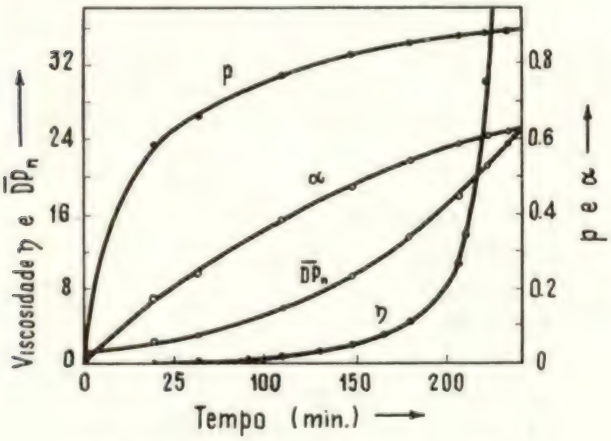
ω_n tende para 0, quando n tende para infinito:

$$\lim_{n \to \infty} \omega_n = 0 \qquad 0 < \beta < 1/4$$

(resultado que se verifica na prática)

β varia de 0 a 1/4, enquanto α varia de 0 a 1/2.

Nesta zona de variação, a série $\sum_{n=0}^{\infty} \omega_n$ é convergente.



Variação de p, α $\overline{DP_n}$ e da viscosidade numa polimerização espacial

Quando α varia entre 1/2 e 1, β decresce do valor máximo 1/4 novamente para 0. Teremos assim $\left(\text{excepto para } \beta = \frac{1}{4}\right)$, pares de valores de β, para valores α respectivamente inferiores e superiores ao ponto crítico $\left(\alpha = \frac{1}{2},\ \beta = \frac{1}{4}\right)$.

Se designarmos por:

ω_s = soma dos títulos ponderais de moléculas de cadeia finita

ω_g = soma dos títulos ponderais de moléculas de cadeia infinita

deduzem-se as seguintes relações:

$$\omega_s + \omega_g = 1 \quad (22)$$

$$\omega_s = 1 \qquad \alpha < \frac{1}{2} \quad (23)$$

$$\omega_s = \frac{(1-\alpha)^2}{\alpha^2} \qquad \alpha > \frac{1}{2} \quad (24)$$

donde:

$$\omega_g = 1 - \omega_s = 0 \qquad \alpha < \frac{1}{2} \quad (25)$$

$$\omega_g = 1 - \omega_s = \frac{2\,\alpha - 1}{\alpha^2} \qquad \alpha > \frac{1}{2} \quad (26)$$

Se designarmos por:

N = número total de segmentos de cadeia
Y = número total de nós de irradiação

teremos a expressão:

$$N - 2\,Y = N\,(1 - 2\,\alpha) \quad (27)$$

Teremos, ainda, respectivamente, para valores médios $\overline{Z_n}$ da complexidade molecular, e quadráticos médios $\overline{Z_\omega}$ da mesma complexidade molecular:

$$\overline{Z_n} = \frac{1}{1 - 2\,\alpha} \quad (28)$$

$$\overline{Z_\omega} = \sum_{n=0}^{\infty} (2\,n+1)\,\omega_n \quad (29)$$

Quando $\overline{DP_n}$ é suficientemente grande:

$$\lim_{\overline{DP_n} \to \infty} \overline{Z_\omega} = \frac{2\,(1-\alpha)}{\alpha\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(4\,\beta)^{n+1}}{\sqrt{n+1}} \quad (30)$$

A série da expressão (30) é convergente para $0 < \alpha < 1/2$ e $0 < \beta < 1/4$.

No ponto crítico $\left(\alpha = \frac{1}{2},\ \beta = \frac{1}{4}\right)$ $\overline{Z_\omega}$ toma um valor infinito.

Para além do ponto crítico ($1/2 < \alpha < 1$ e $1/4 > \beta > 0$), a mesma série volta a ser convergente.

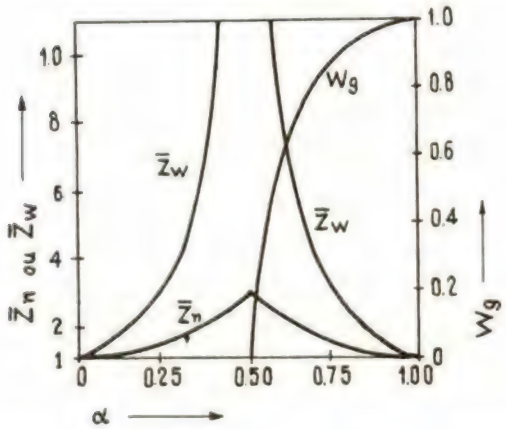
Verifica-se que à medida que a polimerização prossegue, não só aumenta α, mas

igualmente o comprimento total dos segmentos de cadeia. Isto é, os pesos moleculares médios crescem muito mais ràpidamente do que as complexidades moleculares.

Na prática, verifica-se, no entanto, sensìvelmente, no decorrer da polimerização, a relação:

$$\frac{\overline{M_\omega}}{\overline{M_n}} \approx \frac{\overline{Z_\omega}}{\overline{Z_n}} \qquad (31)$$

Num gráfico indicam-se em função de α, as variações de algumas das funções introduzidas, com as descontinuidades e pontos de reversão previstos pela teoria estatística.



Variação de $\overline{Z_n}$, $\overline{Z_w}$ e $\overline{W_g}$ numa polimerização espacial

Para $\alpha_c = \frac{1}{2}$

d) *Discussão*

Os resultados obtidos experimentalmente têm sido muito aproximados dos cálculos a partir das equações de Flory. É preciso não esquecer que essa teoria se baseia na inexistência de acção intramolecular das cadeias de polímeros, facto que não se verifica na prática. No entanto e principalmente naqueles casos em que a acção intramolecular é muito pequena (por exemplo nas policondensações, em que se admite ser a criação de ligações, devido às acções intramoleculares da ordem de 2 a 6 %, conforme as composições), a teoria de Flory apresenta-se como um valioso elemento de trabalho.

Assim o ponto de formação do gel, corresponde ao valor crítico α, e marca o início da propagação das moléculas de peso molecular infinito. Mas até $\alpha < 1$, o desenvolvimento das cadeias de macromoléculas pode continuar, o que significa a coexistência de moléculas de peso molecular infinito, insolúveis, com moléculas de peso molecular finito, solúveis. A relação $\frac{\omega_s}{\omega_g}$ representaria, assim, o quociente entre os títulos ponderais do sol e do gel.

Ainda segundo a teoria estatística, abaixo do ponto de formação do gel, é $\omega_s = 1$ (massa completamente solúvel). Quando se atinge o valor crítico de α aparecem repentinamente moléculas gigantes, insolúveis e na taxa ponderal ω_g.

A prática tem confirmado plenamente esta conclusão.

5 — Factores que influenciam a polimerização

São muitos e variados os factores susceptíveis de actuar no mecanismo da polimerização:

a) Temperatura
b) Pressão
c) Tempo
d) Catalizador
e) Agitação
f) Estado de dispersão
g) Natureza do agente de diluição
h) Reagentes e composição
i) Substâncias acessórias

a) *Temperatura*

O factor temperatura tem nas polimerizações uma acção análoga à que exerce em qualquer reacção exotérmica. Enquanto sob o ponto de vista estático (obtenção de cadeias com elevado grau de polimerização) interessaria trabalhar a temperaturas muito baixas, a cinética do processo impõe, em geral, o emprego de temperaturas mais elevadas (da ordem de 50 a 200° C). No entanto industrializou-se já um processo de polimerização a baixa temperatura (obtenção da borracha sintética G-R-S polimerizada a frio, a 41° F ≈ 5° C). Isto explica-se pela

acção que uma temperatura baixa tem num maior desenvolvimento de cadeias compridas e portanto na melhor qualidade do produto. Não se deve esquecer que uma polimerização a temperaturas baixas, se por um lado fornece um produto superior, exige um catalizador muito mais activo, e uma agitação muito mais eficiente, devido, respectivamente, à menor actividade e à maior viscosidade a temperaturas baixas.

Em resumo, um aumento de temperatura, provoca um aumento da velocidade da reacção, e um crescimento menos acentuado das cadeias de maior peso molecular.

b) *Pressão*

Visto que as polimerizações são reacções, que se dão com aumento de densidade e portanto com diminuição de volume, em princípio um aumento de pressão deveria favorecê-las. Mas em muitas polimerizações (policondensações), pelo menos na fase final, impõe-se a eliminação dum produto relativamente volátil (água, amoníaco), para que a reacção prossiga. Trabalha-se então, nestes casos, normalmente, sob vácuo.

Por outro lado, porque a variação de volume durante a polimerização é, em geral, relativamente pequena, o emprego da pressão diminuta influência teria. Apontam-se poucos exemplos em que se efectuem polimerizações a pressões muito sensìvelmente acima da pressão atmosférica. Quanto muito trabalha-se a 4, 6 kg/cm^2 (polimerização de borrachas sintéticas, do stireno). É no entanto, durante a polimerização muito especial que se verifica na moldação das substâncias plásticas, que o factor pressão é da maior importância para o decorrer dessa polimerização, e principalmente para o acabamento da peça moldada. Esta acção será estudada a respeito da moldação.

c) *Tempo*

O tempo é, nas polimerizações, uma variável condicionada pelos restantes factores.

São principalmente as condições de segurança de trabalho e a necessidade de se obter um produto final tão homogéneo quanto possível, que impõem que as polimerizações se efectuem num determinado período (em geral, da ordem de algumas horas). Por outro lado o interesse, que em certos casos existe, de não se chegar numa 1.ª fase dum sistema de polimerização, a um valor bastante alto do grau de polimerização, vai limitar o tempo da operação, enquanto se recorre simultâneamente a mecanismos de inhibição.

O tempo da polimerização pode ser condicionado ainda por razões económicas. É o que sucede, por exemplo, na moldação: quanto menos tempo levar uma determinada peça a ser moldada, menor será o preço de custo da moldação.

d) *Catalizador*

O catalizador tem por principal missão aumentar a velocidade da reacção.

Um aumento da quantidade de catalizador vai influenciar fortemente a duração da polimerização e diminuir o comprimento de cadeia do polímero obtido. Vejamos um exemplo dessa variação:

Polimerização em solução do metacrilato de metilo

temperatura: 65° C
catalizador: peróxido de benzoilo
concentração: 100 ml. de moles monoméricas, em 450 ml. de metanol

Percentagem de catalizador	0,0 %	0,1 %	0,5 %	1,0 %
Tempo ao fim do qual p = 0,95	70 h	10 h	4 h	2,5 h
$\overline{M}_n$	166.000	140.000	130·000	112.000

A influência notável do catalizador no rendimento horário impõe a sua utilização nas polimerizações.

Conforme a natureza dos catalizadores é ácida ou básica, assim pode variar dentro de largos limites a qualidade do produto obtido. Por exemplo, quando se polimeriza o fenol com o formol, em presença de um

catalizador alcalino, obtêm-se resinas de cura muito lenta. Pelo contrário, quando se emprega um catalizador ácido, formam-se resinas de polimerização rápida, prestáveis a ser moldadas.

e) *Agitação*

A agitação do meio, aumentando a possibilidade dos choques entre as moléculas reagentes, revela-se um factor decisivo na condução da marcha da polimerização e nas características do produto obtido.

Quanto mais perfeita for essa agitação tanto maior será o comprimento de cadeias e mais completa a homogeneização.

A agitação obtém-se, em geral, por agitadores mecânicos (de pás, hélice, âncora, turbina...), ou é provocada por ebulição viva e refluxo. Por vezes estes 2 processos encontram-se associados. Muito mais raramente se efectua a agitação fazendo borbulhar um gás inerte no meio a polimerizar, ou agitando o conjunto da autoclave de polimerização.

O aumento de viscosidade que se verifica com o decorrer da polimerização torna a agitação cada vez mais difícil. Por este facto é frequente empregarem-se agitadores mecânicos de velocidade regulável, para meios muito viscosos.

Principalmente nas policondensações, se a agitação do meio não for suficiente, o valor de viscosidade pode ser tal que a reacção cesse, antes de se terem atingido as condições de equilíbrio. Flory demonstrou que nesses casos, em que o peso molecular médio e a viscosidade têm já valores elevados, o factor dominante passa a ser possibilidade de difusão das moléculas reagentes. E essa difusão é grandemente influenciada por uma agitação enérgica.

Todas as polimerizações são auxiliadas pela agitação e não a podem dispensar, sob pena de se obterem produtos de qualidade muito inferior.

f) *Estado de dispersão*

Sob este aspecto os métodos de polimerização podem classificar-se em 4 grandes categorias:

1) polimerização em massa
2) polimerização em solução
3) polimerização em emulsão
4) polimerização em suspensão.

1) *Polimerização em massa*

Neste pocesso as moléculas monoméricas são polimerizadas na ausência de qualquer dissolvente ou diluente específico.

Nestas polimerizações surgem, quase sempre, 2 problemas complicados: o de eliminação e dissipação do calor (trata-se, normalmente, de reacções exotérmicas libertando entre 10 a 20 grandes calorias/molécula); e a agitação cada vez mais difícil, à medida que a viscosidade do meio aumenta.

Com condições bem controladas este método permite obter resinas sintéticas òpticamente transparentes, sem bolhas gasosas ou quaisquer defeitos.

As moléculas monoméricas podem polimerizar-se sob a forma pura, no estado líquido ou gasoso. Pode aplicar-se ou não pressão. Normalmente adicionam-se inibidores plastificantes ou moderadores que controlam a violência da reacção ou a detêm.

A fim de se obterem produtos de boa qualidade, e tão homogéneos quanto possível, não se devem procurar atingir elevados valores de $\overline{DP_n}$, mantendo um controle conveniente de temperatura.

Este processo impõe a necessidade de eliminação, na fase final do catalizador e das moléculas monoméricas não voláteis, que não tenham reagido. Por outro lado é um processo rápido, que não exige a remoção sempre difícil de dissolventes ou diluentes específicos. Pode ser utilizado contínua ou descontìnuamente.

2) *Polimerização em solução*

Neste método as moléculas monoméricas encontram-se diluídas num dissolvente, no seio do qual se efectua a polimerização.

Os problemas da dissipação do calor e da agitação encontram-se muito facilitados. Por vezes trabalha-se à temperatura de refluxo do dissolvente: obtém-se assim uma melhor dissipação de calor e um bom controle de temperatura.

A reacção de polimerização decorre, agora, suavemente. Dois factores dominam todo o processo: a natureza do dissolvente e a concentração das moléculas monoméricas.

Este método apresenta como desvantagens a sua lentidão e o facto de chegar-se a cadeias de peso molecular relativamente baixo. Esta última circunstância pode ser, em certos casos, uma vantagem.

O dissolvente é, em geral, eliminado por destilação (por vácuo, por vapor...), no fim da operação. Nalgumas destas polimerizações, enquanto as moléculas monoméricas e polímeros de baixo peso molecular, são solúveis, os polímeros de maior peso molecular precipitam, permitindo, assim, uma fácil separação.

bre pressão através de tubos aquecidos, na extremidade dos quais se obtém o produto final (polímero de elevado peso molecular).

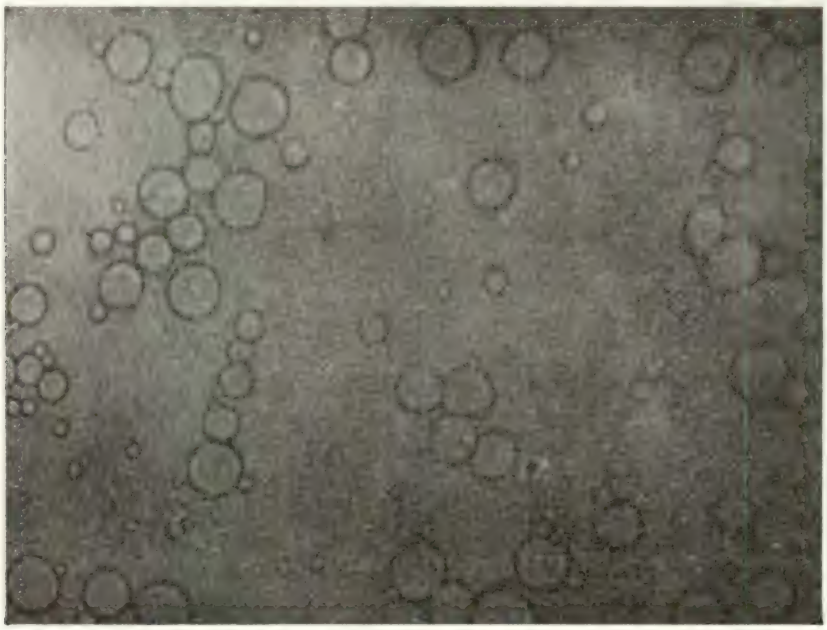
3) *Polimerização em emulsão*

As cadeias monoméricas são dispersas num agente de emulsão (sistema a 2 fases). Obtêm-se gotículas com diâmetros da ordem de 10^{-4} cm.

Este método apresenta sobre os processos anteriores três grandes vantagens: bom contrôle de temperatura; obtenção de cadeias com valores já mais elevados de peso molecular; rapidez.

Durante a polimerização, sob a influência da temperatura e do catalizador, as dimensões das gotículas ainda diminuem mais, obtendo-se o polímero sob a forma de emulsão estável (latex).

Na indústria trabalha-se em meio aquoso, utilizando autoclaves de polimerização com boa agitação e condensadores de refluxo.



Polimerização em emulsão
Partículas de moléculas monoméricas

O processo pode tornar-se contínuo: a solução das moléculas monoméricas e polímeros de cadeia curta, passa contìnuamente so-

Além do agente de emulsão (um sabão do tipo do oleato de amónio, um naftosulfonato de sódio...) este processo exige ainda esta-

bilizadores da emulsão (caseínas, dextritrinas...).

O latex final pode ser utilizado tal qual ou coagulado, sob a forma de polímero sólido. Este processo exige uma técnica bem conhecida e bem conduzida. O produto final vem muitas vezes impurificado com os agentes de emulsão e os estabilizadores.

4) *Polimerização em suspensão*

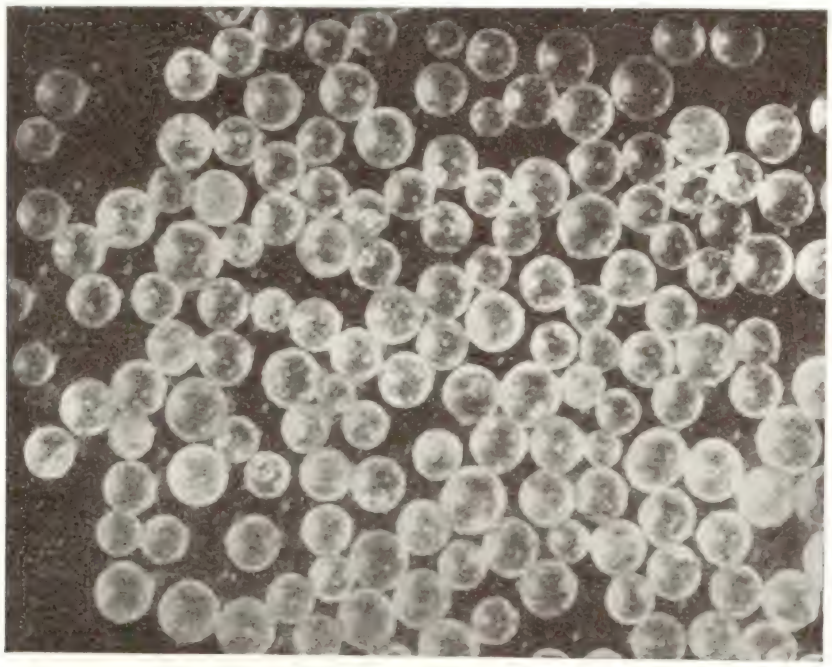
Também se chama a este método a polimerização em pérolas. As moléculas monoméricas encontram-se dispersas no seio dum líquido não dissolvente. Formam-se gotas com dimensões entre 0,05 e 0,5 cm de diâmetro.

Este método, o mais recente, tem por fim conservar as vantagens da polimerização em emulsão, sem apresentar as suas maiores desvantagens.

período, a formação do polímero acentua-se mais ràpidamente, mas continuam a persistir os glóbulos de moléculas monoméricas, no seio dos quais se desenvolvem os polímeros à medida que se vão formando. Os glóbulos cada vez se tornam mais viscosos e a agitação mecânica por si já não consegue separá-los e evitar que se aglomerem. Se tal suceder, deixa de haver colisões e a reacção pára. É precisamente antes desta fase que se adicionam, em pequena quantidade, certos estabilizadores (ou inhibidores), que aderem à superfície das gotas esféricas e as protegem de contactos entre si.

O segredo maior do processo reside na escolha e emprego adequado desses inhibidores (gelatina, agar-agar). No final da polimerização são removidos por lavagem.

Na indústria, este processo exige vasos fechados, com condensadores de refluxo e potente mecanismo de agitação.



Polimerização em suspensão
Pérolas de polistireno

O processo consta de várias fases. No início a quantidade de polímero que se forma é pequena, a viscosidade dos glóbulos líquidos pouco aumenta, e quando eles colidem a agitação mecânica, fàcilmente os separa (período de semi-inhibição). Vencido este

O produto final apresenta-se sob a forma de pérolas. Essas pérolas, devido à fácil remoção dos inhibidores por lavagem, e à circunstância de não se terem empregado quaisquer agentes de emulsão ou de coagulação, apresentam-se muito mais puras que

os produtos finais da polimerização em emulsão.

* * *

A fim de melhor se ter uma ideia da influência que estes métodos têm sobre o comprimento de cadeia dos produtos obtidos, apresenta-se o seguinte quadro:

Polimerização do Stireno

Método	Taxa de transformação	$\overline{M_v}$
Massa	0,539	40.000
Emulsão	0,966	370.000
Suspensão . . .	0,486	67.000

g) *Natureza do agente de diluição*

Nas polimerizações em que se emprega um agente de diluição (polimerização em solução, em emulsão), este vem, quase sempre, impurificar o produto final e pode ter uma forte acção inhibidora, contrariando o desenvolvimento das cadeias de macromoléculas.

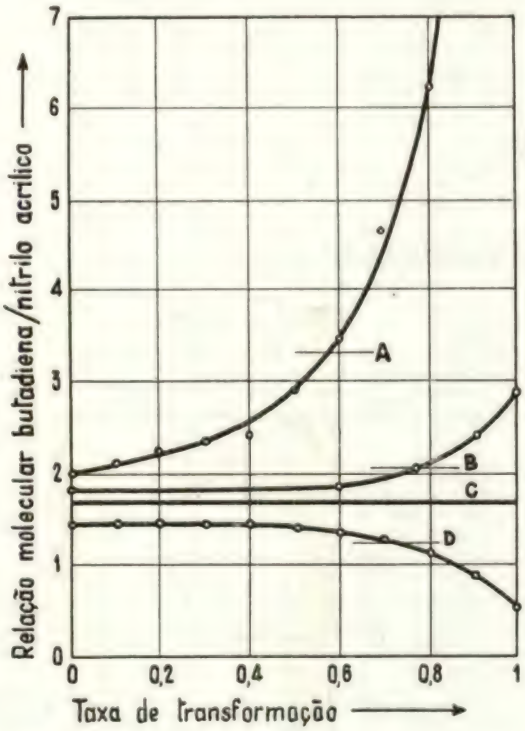
Em geral quanto maior for a diluição provocada por um diluente inerte, mais baixo será o peso molecular médio do produto polimerizado. Vejamos num caso bem definido (polimerização do metacrilato de metilo à temperatura de 65° C, sem catalizador) a influência da °/₀ de diluente:

°/₀ em volume do diluente (etanol)	$\overline{M_\omega}$ do polímero obtido
50	90.000
70	77.000
80	75.000

A acção do agente de diluição, depende também e, muito, da natureza deste. Assim quando se polimeriza o stireno em dissolução de tolueno, obtêm-se cadeias de comprimento relativamente elevado; se, pelo contrário, se utilizar tetracloreto de carbono, os polímeros produzidos apresentam-se com graus de polimerização muito mais baixos.

h) *Reagentes e composição*

Em regra, uma polimerização será tanto mais intensa, e conduzirá a maiores valores de $\overline{DP_n}$, quanto mais próximo das proporções equivalentes se encontrarem as funcionalidades das moléculas monoméricas. Um excesso apreciável dum dos reagentes pode ter mesmo um efeito inhibidor.



Constituição dum polímero em diferentes instantes, em função da composição inicial

Relações moleculares iniciais:

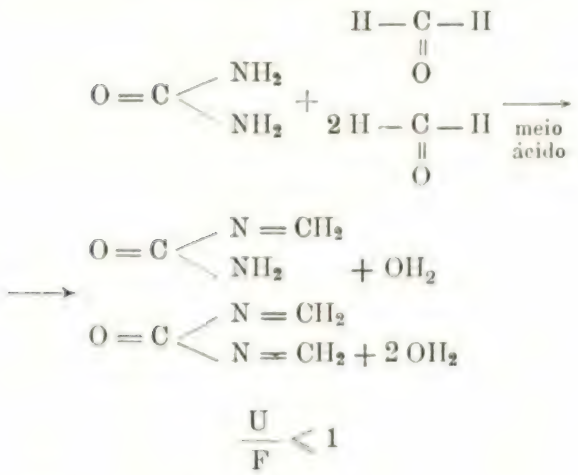
A = 3,28 ; B = 2,09 ;

C = 1,67 ; D = 1,25

A variação da composição quantitativa pode ir influenciar fortemente as características físicas e até a estruturação da cadeia do polímero obtido. Por exemplo quando se polimeriza um excesso de fenol, em presença de formol, obtém-se uma resina sintética solúvel e fàcilmente moldável; se, pelo contrário se utilizou um excesso de formol, a resina fabricada é insolúvel e difìcilmente moldável. Vejamos por exemplo

o que se passa com a polimerização da ureia, em presença de formol. Seja:

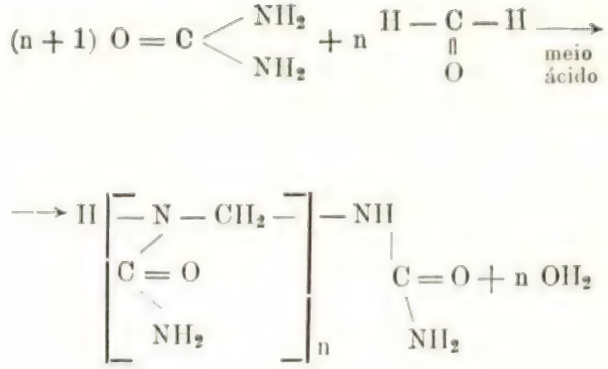
U = número de moléculas de ureia
F = número de moléculas de formol



$$\frac{U}{F} < 1$$

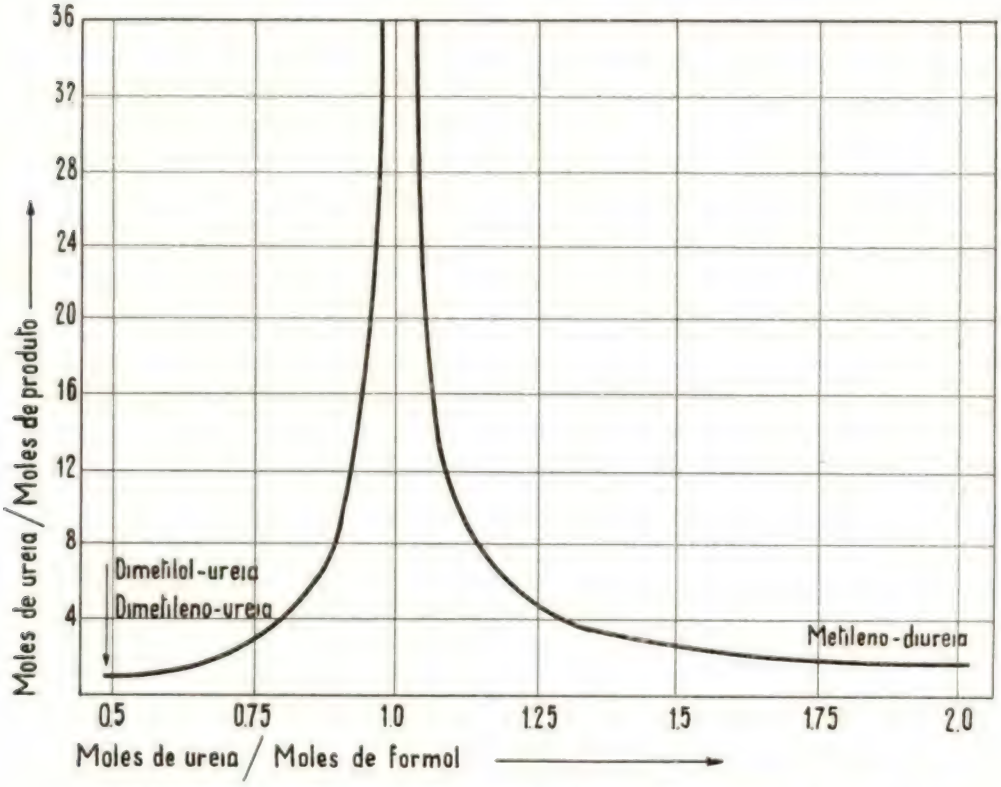
Pelo contrário, para:

$$1 < \frac{U}{F} < 7{,}5$$



Em muitas polimerizações intervem uma grande diversidade de substâncias acessórias, quer de natureza inerte (cargas), quer de natureza reactiva (moderadores, plastificantes, modificadores de cadeia...).

A acção destas diferentes substâncias acessórias, quer na polimerização em si, quer na variação de propriedades do produto acabado, será estudada àcerca das Matérias Primas para a obtenção, por Polimerização, de Plásticos.



Policondensação da ureia e do formol em função da composição inicial

(Continua)

A BARRAGEM DE BELVER NO TEJO

POR ARMANDO COUTINHO DE LENCASTRE

(Do Curso de Engenharia Civil)

C. D. 627.82 (469)

Do relatório do 2.º tirocínio, em Hidráulica, junto da S. A. S. I. I. (Società Anonima Sviluppo Iniziative Idrauliche) de Milão, empreiteira na construção da Barragem de Belver

I) Sistema Tejo-Ocreza

A Barragem de Belver, no Tejo, constitui, juntamante com a Barragem de Pracana, no Ocreza, afluente daquele, ambas em construção, um primeiro escalão de aproveitamento hidroeléctrico do troço português do *Tejo Médio*. Um segundo escalão será constituído pelas barragens de Fratel, no Tejo e de Alvito, no Ocreza, no limite do regolfo das primeiras.

As características destes aproveitamentos, concessão da Hidro-Eléctrica do Alto Alentejo, constam do quadro seguinte:

Aproveitamentos	Curso de água	Tipo de Barragem	Altura m	Volume do Reservat. m^3	Potência instalada C. V.
Barragem e Cental de Alvito	Ocreza	Gravidade	70	160×10^6	2×10.000
Barragem e Central de Pracana	Ocreza	Contrafortes	60	90×10^6	2×10.000
Barragem e Central de Fratel	Tejo	Em estudo			~ 60.000
Barragem e Central de Belver	Tejo	Comportas	14,15	11×10^6	4×11.000

A Barragem de Belver é de baixa queda, a fio de água, necessitando de apoio durante a estiagem por falta de caudal, e nas grandes cheias por falta de altura de queda.

Com efeito, o caudal absorvido por uma turbina, em funcionamento normal e para a máxima queda (~15 m) é de cerca de 60 m^3/seg.; e a mínima queda com que a central pode trabalhar em boas condições de aproveitamento é de 4,5, o que corresponde a um caudal de cheia igual a 6.400 m^3/seg. Ora o caudal do Tejo oscila, em média, em Vila Velha de Rodão, entre 14 m^3/seg e 15.000 m^3/seg [1].

Serão pois os volumes de água armazenados no Ocreza, aproveitados na Central de Pracana, que irão suprir as deficiências de Belver. O efeito de regularização do caudal é relativamente pequeno, sendo no entanto de esperar que, executados os aproveitamentos espanhóis, melhorem as condições de produção de energia permanente.

[1] Há registos de caudais de estiagem de 5 m^3/seg; existe ainda um registo de 1 m^3/seg, em 1909, não sendo porém este valor digno de confiança — «O Rio Tejo», Eng.º Zuzarte de Mendonça, Anuário dos Serviços Hidráulicos de 1933.

O conjunto Pracana-Belver permite dispor da potência permanente de 23.560 C.V. e duma produção anual de 150 milhões de KWh. A energia temporária, função do índice de hidráulicidade é de cerca de 200 milhões de kWh, em ano médio ([1]).

II) A Barragem e Central de Belver

A Barragem de Belver, figs. 1 e 2, em construção junto à foz da Ribeira de Eiras, a cerca de 4 km da Vila Belver, é constituída:

a) por um troço de barragem de gravidade, com 100 m de extensão, aproximadamente, fazendo o encontro com a margem esquerda;

b) por um troço de barragem de comportas, com 259 metros de comprimento;

c) pela central, que encosta à margem direita.

Obtém-se assim uma largura total de retenção de água igual a 452,00 m, passando a constituir a barragem de maior extensão na Europa. A altura normal de retenção é de 14 m.

Sobre os pilares, é lançado um viaduto que dá passagem a peões e a veículos, com faixa de rodagem de 3,5 de largura.

A circulação dos veículos não pode pois fazer-se simultâneamente nos dois sentidos.

As quantidades de trabalho previstas na construção desta barragem, são:

Escavação em rocha	90.000 m^3
Betão em fundação e elevação	90.000 m^3
Revestimento de cantaria de granito	12.500 m^2
Ferro para betão armado . .	1.200 T
Betão para obras provisórias	5.000 m^3
« Gabiões » 2 × 1 × 1 (fot. 4) para o desvio do rio	850 <> 18 T
Estacas pranchas para ensecadeiras (fot. 0) .	180 m^2 <> 250 T

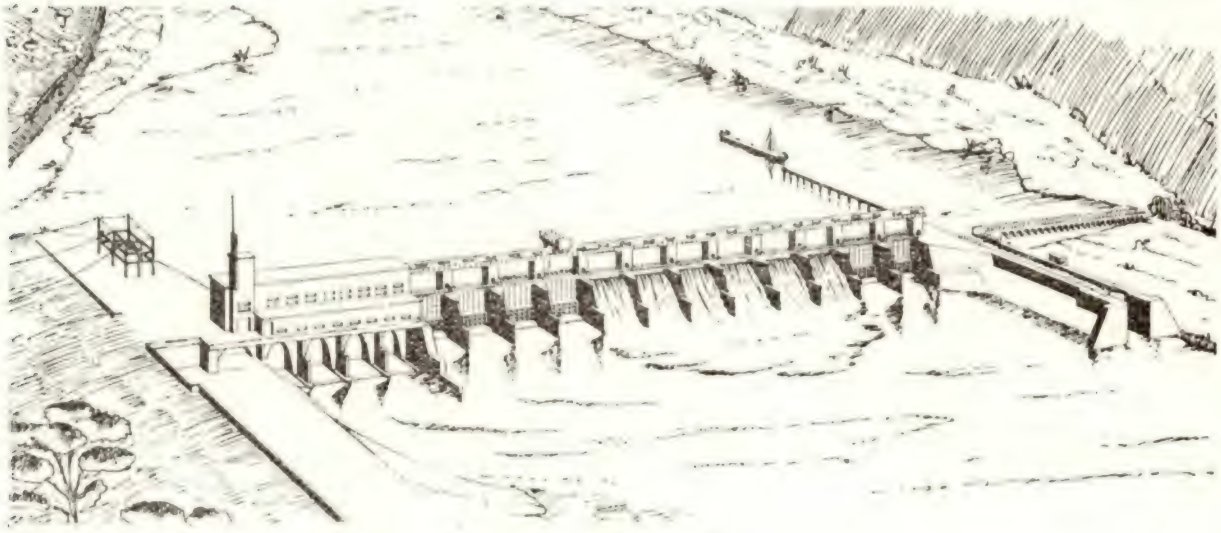


Fig. 1

a) *Troço de gravidade:* É constituído por um perfil triangular com um jorramento a montante de 0,05 e a jusante de 0,70.

No coroamento, à cota 46,15, a espessura de 4,00 metros, permite o estabelecimento do viaduto de comunicação entre as duas margens.

Este coroamento assenta sobre pequenos arcos, que se apoiam no paramento de jusante (fot. 11).

([1]) «Os aproveitamentos de Belver e Pracana» — Eng.º António Themudo de Castro — Indústria Portuguesa, n.ºs 255 a 256.

Ligando o troço de gravidade com a barragem de comportas, prevê-se a construção duma eclusa para navegação, com as dimensões úteis de 11 × 70 m, a construir, possìvelmente, quando da regularização do rio, de modo a torná-lo navegável.

b) *Barragem de comportas:* É costituída por um conjunto de 13 pilares, definindo 12 vãos, obtendo-se a retenção à custa de comportas metálicas, móveis, funcionando os vãos, no todo ou em parte, de descarregadores, em caso de cheio. A largura de cada vão é de 17 m, obtendo-se uma largura livre de escoamento de 204 m, o que permite a passagem de 18.000 m^3/seg.

são revestidos de cantaria até à cota 35 (A soleira do descarregador do vão está à cota 32, e o leito do rio à cota 30 — nível médio do mar).

Entre as cotas 34 e 35 um orifício circular de 1 m de diâmetro atravessa o pilar, para fazer a comunicação entre os vãos, evitando-se assim uma possível diferença de água em dois vãos contíguos e consequente risco para a estabilidade do pilar.

Além do viaduto para peões e veículos, corre, a uma cota superior (~ 57), uma ponte de serviço coberta, para instalação dos aparelhos de manobra das comportas.

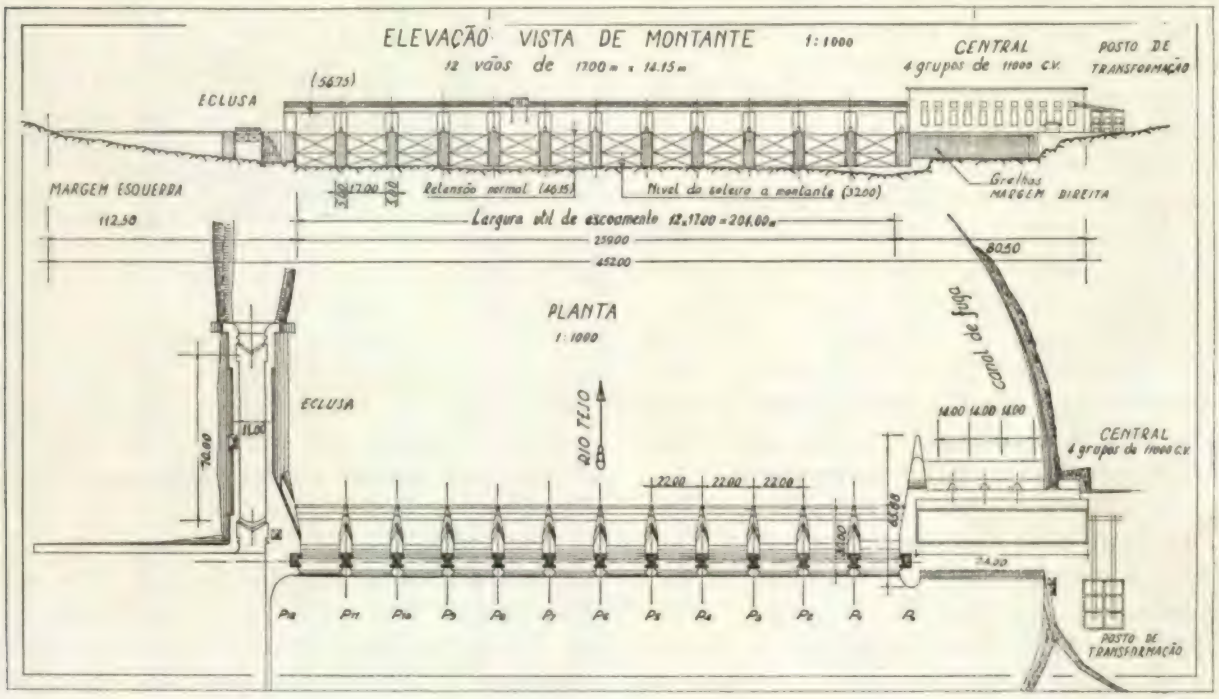


Fig. 2

Os pilares são fundamentalmente constituídos por betão não armado. No entanto, na vizinhança dos nichos das comportas e das ensecadeiras, a montante, o pilar é convenientemente armado para suportar as cargas provenientes da impulsão das águas. O comprimento dum pilar é de 30 m e a sua espessura na cabeça igual a 5 m.

Para evitar a acção de desgaste da água,

Os vãos são totalmente revestidos de cantaria de granito. A seguir ao descarregador do vão existe uma depressão onde se forma um colchão de água, provocando-se o ressalto e a correspondente dissipação de energia, a fim de evitar o ataque das águas ao leito do rio, a jusante. A foto 1 mostra um ensaio em modelo reduzido efectuado no Laboratório de Hidráulica da Escola Poli-

técnica de Lausana, relativo a uma descarga de 5 000 m^3/seg. a que corresponde um nível a jusante de 39,0 m [1].

As comportas podem ser manobradas de modo que toda a descarga se faça só superiormente (geralmente caudais menores que 3.000 m^3/seg.) ou só inferiormente (grandes caudais) ou superior e inferiormente (caso da fotografia).

A fim de evitar sub-pressões, devidas a infiltrações inevitáveis, o macisso de betão em que está moldada a depressão é atravessado por drenos constituídos por tubos de fibrocimento de 3″, convenientemente furados e em comunicação com a parte superior do bloco.

As comportas têm uma altura total de 14,15 m e uma largura de 17,00 m, sendo o peso total das comportas e respectivos acessórios 228 T em cada vão.

Separando a barragem da central, e servindo de muro a esta, está um pilar de maiores dimensões (cerca de 66 metros de comprimento) e representado na fig. 2 por P_0. Neste pilar está instalada uma escada de peixes com 3 entradas a jusante correspondentes a águas baixas, médias e altas; é constituída por 3 rampas e 2 bacias de repouso; a montante há uma saída, com o respectivo poço de iluminação para chamar a atenção dos peixes, os quais, seguindo a luz, conseguem transpor a barragem.

c) *Central* — Com uma extensão total de 74 m, é equipada com 4 grupos turbo-alternadores de 11.000 C.V. Os grupos estão separados entre si de montante a jusante por 3 muros guias principais com 2,5 m, de espessura, distanciados de 14 m, de eixo a eixo.

O canal de entrada, não distinto do resto da albufeira, é limitado, na margem direita por uma rampa e por um muro de suporte.

(1) A altura de água a jusante, visto tratar-se do regime lento, é independente da perturbação causada pela barragem, sendo ùnicamente função da curva de vazão do rio, na secção considerada.

No caso do ensaio, como se vê na fotografia, provoca-se um ressalto submerso com ligeira ondulação, tendendo para o ressalto ondulado.

A montante da soleira de entrada nas turbinas, desde o muro da margem direita até ao P_0, assentar-se-á uma grelha metálica para evitar a entrada de corpos prejudiciais às turbinas.

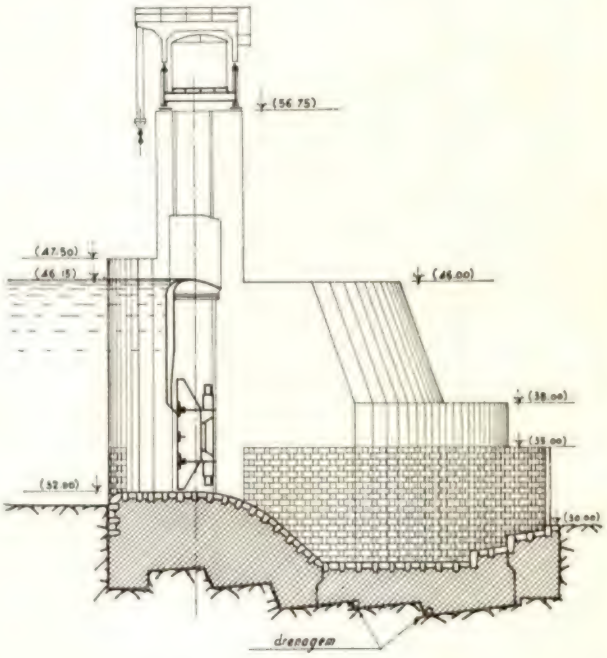


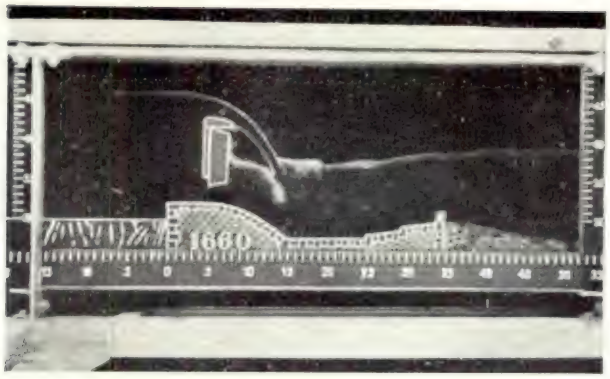
Fig. 3 — Pilar e vão

O canal de fuga é acompanhado, em grande extensão, por um muro de suporte da margem direita, e pelas obras necessárias de protecção ao leito do rio.

Um corte no eixo dum grupo, fig. 4, mostra-nos a sua constituição. Uma câmara de entrada com cerca de 10 m de altura, no início, conduz à água a uma espiral de distribuição. A água, depois de ter accionado a turbina é recebida pelo tubo difusor e lançada no canal de fuga.

O vão da câmara de carga é dividido a meio por um muro guia secundário, com 1 m de espessura. A meio da câmara, funcionam as comportas de protecção e segurança das turbinas; cada uma destas oito comportas metálicas (2 por cada grupo, dada a divisão da entrada pelo muro guia secundário) mede 7 metros de altura por 5,25 de largura.

Todo este conjunto é moldado em betão armado, dando as fot. 8 e 9 uma ideia da



Fot. 1 — Ensaio em modelo reduzido efectuado no Laboratório de Hidráulica da Escola Politécnica de Lausana

Fot. 2 — Desvio inicial do rio

Fot. 3 — Vista geral da Fábrica de Betão da S. A. S. I. I.

Fot. 4 — Dique de gabiões

Fot. 5 — Barragem — fundações: escavação e betonagem

Fot. 6 — Barragem: blocos de fundação

Fot. 7 — Barragem: — Construção da cabeça de um pilar

Fot. 8 — Central: — Cofragem e armaduras da espiral de distribuição

Fot. 9 — Central: — Vista geral dos trabalhos

Câmara de entrada, do grupo T_{IV}
Cofragem da espiral de distribuição do grupo T_{III}
Ponte metálica para a construção da central

Fot. 10 — Colocação de estacas pranchas, nas obras de protecção dos trabalhos da central

Fot. 11 — Pilares; vão da eclusa; troço de gravidade

complexidade da forma das cofragens e da densidade das armaduras.

As superfícies da soleira de entrada, da espiral e do tubo difusor, são revestidas por uma camada de argamassa de cimento, rica, com cerca de 3 cm de espessura, absolutamente lisa e estanque. Além do objectivo da estanquicidade e da diminuição de perdas de carga por atrito, é facilitado o trabalho de dimensionar com o rigor de 1 mm, todo este conjunto.

Os alternadores da casa «A. C. E. de Charleroi», que fornece também os transformadores, são trifásicos, de eixo vertical, com as características que seguem:

Frequência	50 Hz.
Velocidade	167 rot/min.
Potência	10.000 KVA
Tensão	6.350 V.
Momento de giração	(PD^2) — 740 T. m^2
Peso de cada um . . .	132 T.

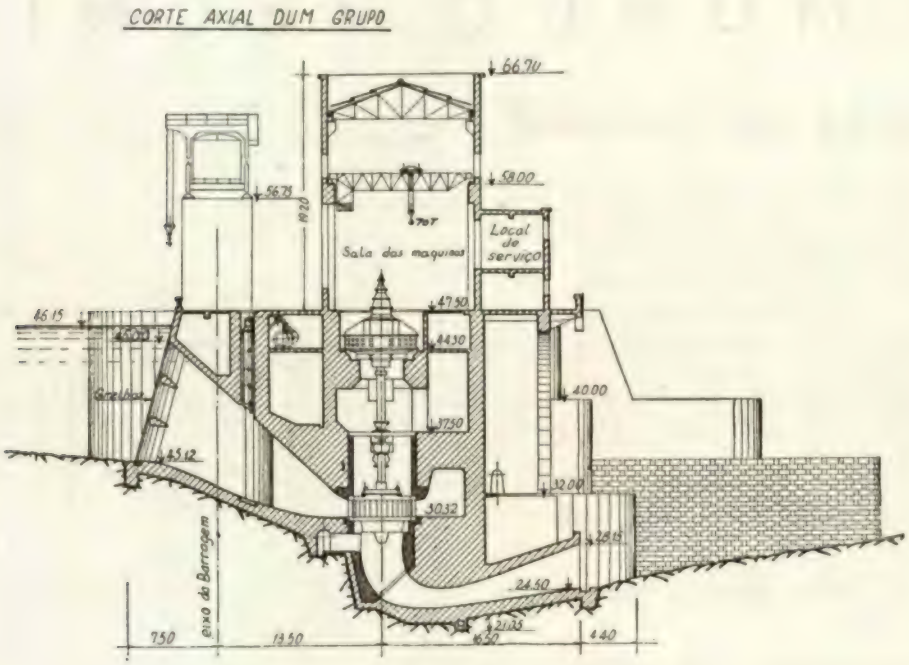


Fig. 4

A construção da Central e parte da Barragem está a cargo da empresa italiana S. A. S. I. I.

As 4 turbinas, tipo Kaplan, da casa Escher-Wiss têm as seguintes características:

Velocidade: 167 rot./min.

Quadro m	Débito m3/seg.	Potência C. V.
8	69,8	6.100
11,9	81,7	11.000
13,0	71,0	11.000
15,5	58,9	11.000

O conjunto turbina-alternador está colocado inferiormente ao pavimento da sala das máquinas, havendo escadas de visita e inspecção que permitem o acesso às turbinas, aos sistemas reguladores e aos alternadores.

A todo o comprimento da sala das máquinas, corre uma ponte rolante para montagem dos alternadores e turbinas com as características:

Força de elevação	70 T
Velocidade de elevação . . .	1,5 m/min.
Velocidade de translação . .	12 m/min.
Vão	11,6 m
Peso	33,5 T.

Prevê-se, como tempo necessário para a montagem de cada grupo, cerca de 6 meses.

III) **Estação de transformação**

A estação de transformação será instalada, sobre uma plataforma sustentada por um muro de suporte, na margem direita, a montante da central. A tensão de cerca de 6.000 Volts, produzida pelos alternadores é elevada para 60.000 Volts, em quatro transformadores trifásicos (6 Toneladas de óleo cada) e arrefecidos por ar.

A potência de cada transformador é de 10.000 KVA, para uma tensão 6/60 KV.

DO MUNDO TÉCNICO

A estética das vigas "Vierendeel"

Para numa construção se obter um conjunto homogéneo e ordenado, é necessário todo o cuidado no estudo não só das linhas exteriores como do arranjo interior especialmente no que diz respeito ao vigamento. Põe-se então a questão: «Qual a forma de estrutura que melhor convém para dar a uma construção um carácter simples e racional?»

A estética das construções metálicas deve satisfazer a um certo número de condições, das quais, as mais importantes, são:

1.° — Acusar uma verdadeira unidade no seu traçado.

2.° — Só fazer uso de formas geométricas simples.

3.° — Apresentar equilíbrio entre as dimensões dos elementos constituintes da estrutura, e das distâncias entre eles.

As triangulações de grandes dimensões em vigas, as quais fizeram a sua época, actualmente não são agradáveis. Devido à sua simplicidade, as vigas de alma cheia, que tiveram grande aplicação, dão em geral às construções um aspecto robusto e tranquilo; nos vigamentos de grandes vãos, porém, a viga de alma cheia dá a impressão de desordem. As vigas que melhor se adaptam a este género de construção, são as vigas sem diagonais (Viga Vierendeel) as quais constituem um elemento extremamente lógico e duma elegância indiscutível, sendo provável que pouco a pouco, passem a substituir as estruturas trianguladas.

A invenção da viga Vierendeel apresenta, tanto do ponto de vista científico, como do ponto de vista técnico, todos os caracteres de originalidade.

O que mais tem dificultado o desenvolvimento da viga Vierendeel, parece ser a dificuldade de cálculo. Esta dificuldade desaparece, empregando o método indicado pelo Prof. Vierendeel; a diferença entre os resultados do ensaio e os resultados do cálculo, não utrapassam 5 a 6 %.

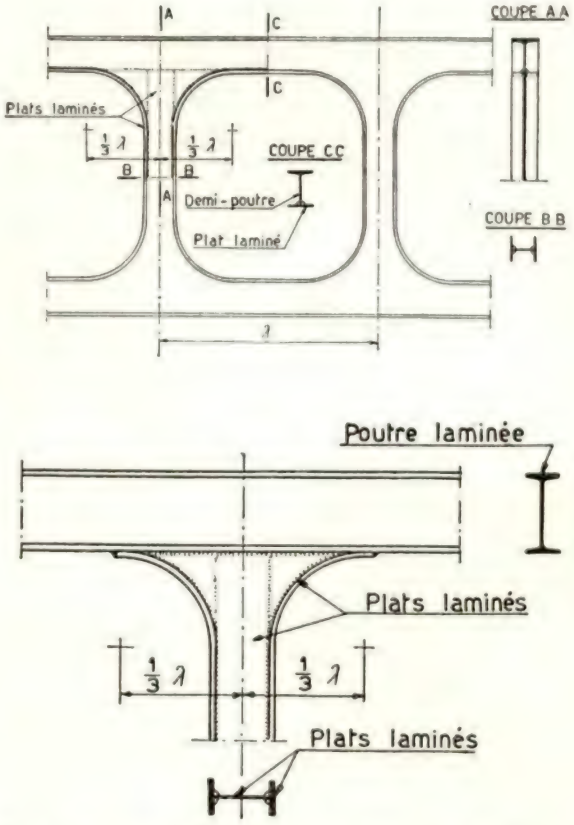


Fig. 1 — Pormenores construtivos, de vigas «Vierendeel»

Muitos ensaios têm sido feitos, em modelo reduzido distinguindo-se os dos Professores Coker, de Oxford; Baes, de Bruxelas; Magnel, de Gand; Campus, de

Liège; etc. Os resultados destas experiências confirmam a exactidão das fórmulas do Prof. Vierendeel.

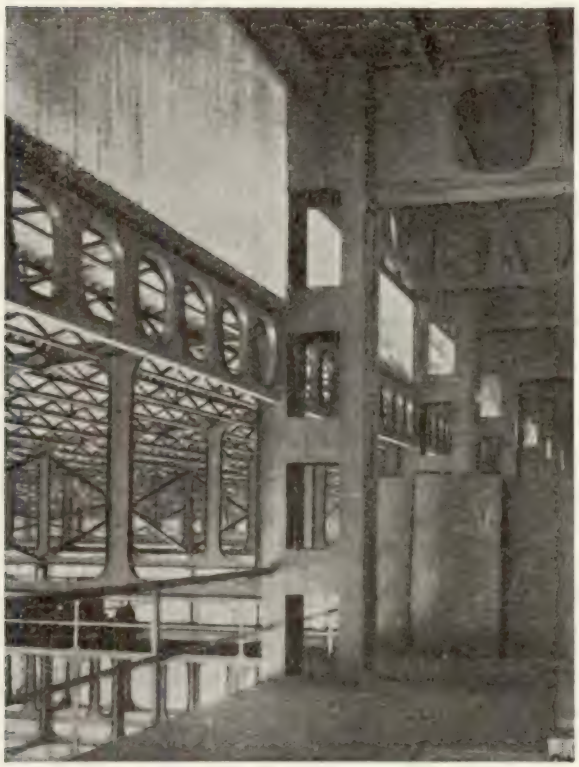


Fig. 2 — Pormenor de estrutura metálica mostrando vigas «Vierendeel»

Existem três tipos diferentes de Viga Vierendeel:

1.º) Cordas paralelas
2.º) Cordas paralelas nas partes centrais
3.º) Corda superior curva, ou poligonal.

A fim de reduzir, tanto quanto possível, a soldadura no estaleiro, podem executar-se na oficina todos os elementos cujo comprimento seja compatível com as possibilidades de transporte.

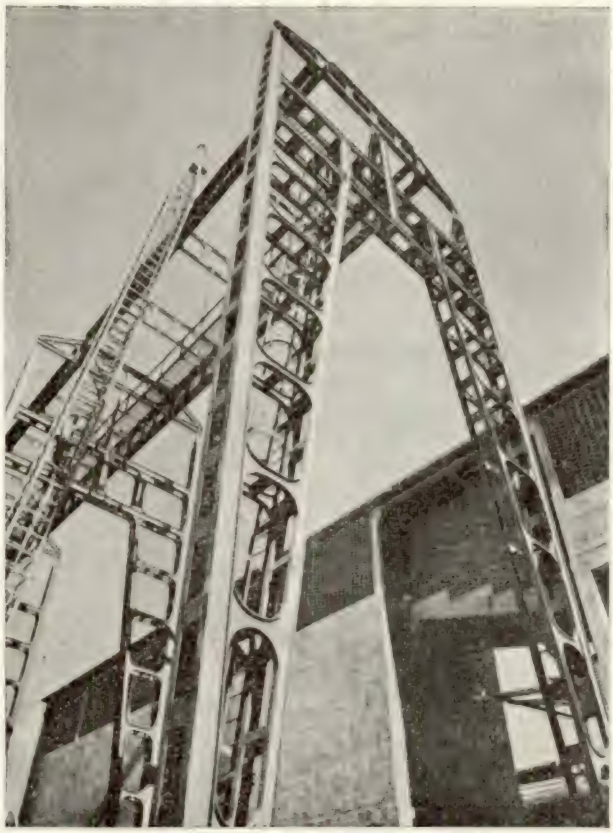


Fig. 3 — Transportador aéreo, construído com vigas «Vierendeel»

O emprego das vigas Vierendeel está hoje muito facilitado pelo desenvolvimento da soldadura, que simplifica bastante os nós e os «goussets».

«L' Ossature Metalique»: L' esthétique des poutres «Vierendeel» por A. Bozzarelli.

BIBLIOTECA

PUBLICAÇÕES

Todas as publicações aqui indicadas, são pertença da Biblioteca da A. E. I. S. T. e podem ser consultadas a partir desta data.

C. D. 658.8

Catalogue Suisse d'Exportation

FAS (Federação dos Arquitectos Suíços)

1949 — n.º 1, págs. 63

Construção, Habitação, Máquinas, Aparelhos — Ilustrado com fotografias e esquemas.

C. D. 625.1/6

Cours de Chemins de Fer

I e II volume

Por BRICKA

1894 — págs. 634 e 709, respectivamente 1.º e 2.º vol.

C. D. 56(116):58(469)

Flora Mesozótica Portuguesa

Por TEIXEIRA, CARLOS

Serviços Geológicos de Portugal

1948 — págs. 118 — 45 estampas

Sumário: Preâmbulo; Flora Jurássica; Flora Cretácica; Conclusões finais; estampas.

C. D. 622.341.1(469)

Catálogo das Minas de Ferro do Continente

(Tomo I)

Por J. E. DA COSTA MOURA
e J. L. DA SILVA CARVALHO

Serviço de Fomento Mineiro

1948 — págs. 467

Sumário: Prefácio; Capítulo I — Minas concedidas e abandonadas.

C. D. 325(679)

Teses apresentadas ao 1.º Congresso realizado de 8 a 13 de Setembro de 1947

Vol. 1.º, 2.º, 3.º e 4.º

Por VÁRIOS AUTORES

Sociedade de Estudos da Colónia de Moçambique

80 teses referentes a Moçambique

C. D. 025.45(048.6)=69

Índice Sistemático da Classificação Decimal (C. D.)

Laboratório da Engenharia Civil

1949 — págs. 109

C. D. 621.3.003(469)

O preço de custo da energia eléctrica em Portugal

Por PAULO DE BARROS

Separata da «Indústria Portuguesa»

1949 — págs. 65

C. D. 621.791.5

Manual do soldador oxi-acetilénico

Sociedade L'Air Liquide

1946 — págs. 146

C. D. 621.791.7

Manual do soldador a arco

Sociedade L'air Liquide

78 páginas

C. D. 519.2

Probabilités. Erreurs

Por BOREL, ÉMILE ET DELTHEIL, ROBERT

Armand Colin

1942 — págs. 192

C. D. 625.72

Vialidad. Tres conferencias de extension universitária

Por CARLOS COQUEUGNIOT, LAURO O LAURA, AMADO N. JUAREZ

1948 — págs. 81

Sumário: 1. — La vida del Ingeniero vial. 2. — El problema de los acessos viales a las grandes urbes, com especial referencia al plan de la ciudad de Buenos Aires. 3. — Labor de vialidad nacional en matéria de construcciones — Inconvenientes que se han presentado — Perspectivas para el cumplimento de los planes.

C. D. 624.072.2-012.4

Adenda às Tabelas para o Cálculo do Betão Armado

Por FERNANDO VASCO COSTA

Edição da «Técnica»

1944 — págs. 58

C. D. 626/627

Handbook of Applied Hidraulics

Por CALVIN VICTOR DAVIS

Mc Graw-Hill Boock C.ª

1942 — págs. 1068

C. D. 731

Notas Histórico-Pedagógicas sobre o Instituto Superior Técnico

Por ALFREDO BENSAÚDE

Edição da «Técnica»

1949 — págs. 103

C. D. 93(46) «1936»

Las brigadas Internationales. La ayuda extranjera a los rojos españoles

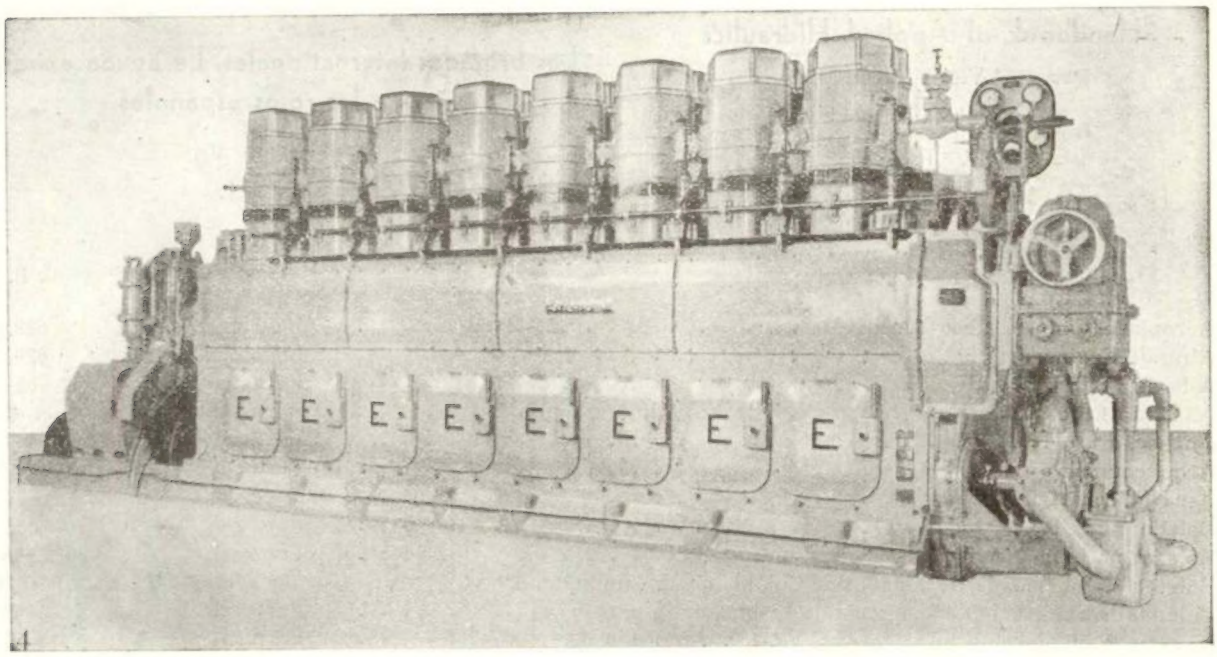
1948 — págs. 164

REVISTAS

		C. D.
Aeroplane (The), n.os 2003 a 2008	Inglaterra	629.13
Aircraft Engineering, n.º 249	Inglaterra	629.13
Alfa, n.º 55	Espanha	62+66/69
Anais do Club Militar Naval, n.os 4, 5 e 6, de Abril-Junho, 1949	Portugal	623
Análise, n.º 19	Portugal	016:53/54+62
Arquitectura Portuguesa, n.º 153	Portugal	72
Asea Journal, n.º 10, 1949	Suécia	621 3
Boletim da C. P., n.º 245	Portugal	656 2
Boletim da Junta Nacional da Cortiça, n.os 131, 132	Portugal	634.985.5
Boletim da Sociedade de Estudos da Colónia de Moçambique, n.os 55, 57-58, 60	Moçambique	7/9(679)
Boletim da Sociedade de Geografia de Lisboa, n.os 3-4, 1949	Portugal	910
Brotéria, Novembro de 1949, Fasc. 5	Portugal	1/3+7/8
Bulletin du Congrés des Chemins de Fer, n.º 11, Novembro de 1949	Bélgica	385
Cemento y Hormigón, n.º 187	Espanha	666.9
Chronique des Mines Coloniales (La), n.os 159-160, 161	França	622
Ciencia y Tecnica, n.os 568, 569	Argentina	62+66/69
Compressed Air Magazine, n.º 10, 11, 1949	E. U. A.	621.5
Dyna, n.º 10, 1949	Espanha	62+66/69
Engenheiro Westinghouse (O), Dezembro, 1949	E. U. A.	621.3
Engineering, n.os 4370 a 4374	Inglaterra	62+66/69
Excavating Engineer, n.º 11, 1949	E. U. A.	624.1
Ferrocarriles y Tranvias, n.º 162, Fevereiro de 1948	Espanha	385
Gazeta dos Caminhos de Ferro, n.os 1485 a 1487	Portugal	385
Gazeta de Matemática, n.º 40	Portugal	51
Indice Cultural Español, n.os 44 e 45	Espanha	016:1/9 (46)
Indústria Portuguesa, n.º 260 (Outubro)	Portugal	62+66/69
Ingenieria (La), n.º 892, 893	Argentina	62+66/69
I. T. Information, n.º 57, 29-10-49	Portugal	658.8
Máquinas e Metais, Novembro, 1949	Portugal	621.9+546.3
Mensário das Casas do Povo (S. N. I.), n.º 41 e 42	Portugal	(05) (061)
Monitor G. M. B., n.os 9 e 10, 1949	Brasil	621
Oie, n.º 39, Abril de 1949	Espanha	3 (46)
Quarterly World Review, vol. n.º 18	Inglaterra	
Rádio Jornal, n.os 1 a 3, 1949	Brasil	621.396-7
Revista de Artilharia, n.º 293, Novembro	Portugal	623
Revista Electrotécnica, n.os 10 e 11, 1949	Argentina	621.39
Revista de Obras Públicas, n.º 2815 (Novembro)	Espanha	624/628
Revue Technique Philips, n.º 4, 1948	Holanda	621.39
Seara Nova, n.os 1140-1141	Portugal	3+7/8
Suissa Tecnica, n.º 2, 1949	Suíça	62+66/6

ENTERPRISE

ENGINE & FOUNDRY COMPANY — U. S. A.



MOTORES DIESEL MARÍTIMOS — MOTORES DIESEL ESTACIONÁRIOS

GRUPOS DIESEL-GERADOR

45 a 2100 HP — **200 a 850 RPM** — **3 a 8 cilindros**

- Bloco de cilindros fundido numa só peça.
- Base fundida numa só peça.
- Camisas em contacto directo com a água.
- Cabeças de cilindro individuais.
- Cambota em aço forjado.
- Tirantes em aço forjado, Tipo marítimo.
- Bombas de injecção individuais.
- Válvulas em aço « SILICHROME »
- Lubrificação forçada.
- Balanceiros com sistema hidráulico para eleminação de folga.
- Válvula de arranque em todos os cilindros.
- Com ou sem sobre-alimentação.

CONSTRUÇÃO ROBUSTA — SERVIÇO CONTÍNUO — ECONOMIA

REPRESENTANTES:

• TERMO-MECANICA •

LIMITADA

AVENIDA ALMIRANTE REIS, 247, 1.º — **LISBOA**

FICHEIRO

Sob esta rubrica, figuram só as fichas dos artigos que nos mereceram maior atenção e estão contidos nas revistas recebidas nesta Biblioteca.

Mecânica racional

C. D.531 25

Lineas de influencia para barras rectas com momentos de inercia variables — *A. Efsen.*

Ciencia y Tecnica, 11-949, n.º 569, págs. 276/293.

Mecânica dos fluidos

C. D. 532.5

Los ensayos con modelos hidraúlicos y su aplicación en ingeniería — *George E. Barnes.*

Ciencia y Tecnica, Out. 49, n.º 568, págs. 189/197.

Recordam-se os princípios básicos que fundamentam a teoria do uso de modelos para estudos de estruturas, estabelecem-se as razões do seu emprego para generalizar resultados, e dão-se exemplos típicos de aplicação.

Electricidade

C. D. 537.59

Los Rayos Cósmicos — *Valeriano Barrio F. de Luco.*

Alfa, 11-49, n.º 55, págs. 31/37.

Ensaios de materiais

C. D. 620.171.5:539.319

Ensayo fotoelástico de una viga de gran altura — *C. A. Sciammarella y M. A. Palacio.*

Ciencia y Tecnica, 11-49, n.º 569, págs. 249/275.

Radiotecnia

C. D. 621.397

A televisão Francesa e a sua Tecnica. I — O novo «standard» francês. II — Iriscópio e superiscópio. III — Sincronização. — *A. Ory.*

Análise, Out., n.º 19, págs. 28/37.

C. D. 621.397

El estudio de televisión — *B. C. Birkinshaw.*

Revista Electrotécnica, 10-49, n.º 10, págs. 434/445.

C. D. 621.397.62:535.881

Um recepteur de Television a image projectée. — *P. M. van Alphen et H. Rinia.*

Revue Technique Philips, 10-48, n.º 4, págs. 97/106.

Engenharia civil

C. D. 624.012.47

Diversidad de las aplicaciones del hormigon pré comprimido — Capítulos III, IV, V — *M. Lalande.*

La Ingenieria, Julho-Agosto, 949, n.º 892-893, págs. 187/198 — 235/246.

C. D. 624.073

Cálculo imediato de lajes de betão armado — *Jorge M. Alves da Silva.*

Revista da Ordem dos Engenheiros, 10-949, n.º 70, págs. 574/580.

C. D 624.138

Programa de injecções de consolidação e impermeabilização — *Rafael Baptista Júnior.*

Revista da Ordem dos Engenheiros, 10-949, n.º 70, págs. 548/573.

C. D. 624.92

Las estructuras resistentes del Palacio Exposición de Turín (Itália) — *Pier Luigi Nervi.*

La Inginieria, 8/949, n.º 893, págs. 228/234.

Órgãos de máquinas

C. D. 621.882

Algunas consideraciones sobre tolerancias para roscas — *Antônio Amoros.*

Dyna, 10-49, n.º 10, págs. 369/377.

Oficinas

C. D. 621.773

Developments in gear productions — *H. Pearson.*

Engineering, 4-11-949, n.º 4371, págs. 487/490.

Vias de comunicação

C. D. 625.251

Recherche d'une méthode de calcul de la distance d'arrêt des trains de marchandis freinés au trein continu à air comprimé avec remplissage progressif des cylindres de frein (2.ª parte) — *M. Edgard Hennig.*

Bulletim du Congrès de Chemins de Fer, 11-949, n.º 11, págs. 861/893.

A 1.ª parte publicou-se nos n.ºs 6 e 7.

C. D. 625.251

Quelques considérations sur les causes du glissement des roues — *M. J. L. Koffman.*

Bulletin du Congrés des Chemins de Fer, 11-49, n.º 11, págs. 894/904.

Engenharia Hidráulica

C. D. 626.12

Sobre el cálculo de los canales con sección a «tolva» — *Alfredo Bandini.*

La Ingenieria, 8-49, n.º 893, págs. 219/227.

C. D. 627.8 + 621.311.21

La Central Hidroeléctrica de Rincón del Bonete. Uruguay — *Luis Giorgi.*

Revista Electrotécnica, 11-949, n.º 11, págs. 457/492.

Fábrica Nacional de Condutores Eléctricos, L.da

VENDA NOVA — AMADORA

•

CONDUTORES ELÉCTRICOS

CEL

Fabricados pela indústria nacional segundo as Normas de segurança das instalações de Baixa Tensão

•

CONCESSIONÁRIOS GERAIS:

SODIL — Sociedade Distribuidora, L.da

R. NOVA DA TRINDADE, 15-C

LISBOA